



Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1965 . Sept..

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

169520-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-ET-UNIÈME

SEPTEMBRE 1965

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 SEPTEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **RALPH W. G. WYCKOFF**, offre en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé *The world of the electron microscope*.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Mémorial des Sciences mathématiques : *Solutions élémentaires des Dalembertiens généralisés*, par EDMOND COMBET.

2° Traité de Physique théorique et de Physique mathématique : *Théorie des systèmes évolutifs*, par THÉODORE VOGEL.

3° Academiei Republicii Populare Romàne : *Gategolaminele, Biologie-Patologie*, par VOINEA MARINESCU et MARIAN IONESCU.

4° Id. *Insuficienţa Respiratorie cronică de origine extrapulmonară*, par IULIU POPESCU et CARMEN RACOVEANU.

DÉSIGNATIONS.

M. **EMMANUEL FAURÉ-FREMIET**, est désigné pour représenter l'Académie au 150e **ANNIVERSAIRE DE LA FONDATION DE LA SOCIÉTÉ HELVÉTIQUE DES SCIENCES NATURELLES**, qui aura lieu à Genève, du 24 au 26 septembre 1965.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'août 1965.

Ciba Foundation Symposium. *Coulor Vision. Physiology and experimental psychology,* edited by A. V. S. de Reuck and Julie Knight. London, XXXX, Churchill, 1965; 1 vol. 20 cm.

Physiologie nutritionnelle et sevrage des porcelets, publié par E. Salmon-Legagneur et A. Aumaitre. Séminaire international organisé par l'Institut national de la Recherche agronomique, Paris, 23-25 septembre 1964, in *Annales de Zootechnie,* 1964, vol. 13, numéro hors série 1; 1 vol. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Étude du processus de recombinaison des paires « électron-trou » dans le germanium irradié par les rayons* γ *du cobalt* 60 *à l'aide de l'effet photovoltaïque dans les jonctions* P-N, par Ali-Asghar Zahedi-Moghadam (Thèse). Rapport C. E. A.-R 2723. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Id. *Spectrométrie de neutrons rapides à double temps-de-vol et étude de la réaction* ^{9}Be (n, $2n$), par Jean-Claude Gondrand. Thèse. Rapport C. E. A. n° 2734. Centre d'Études nucléaires de Grenoble, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Adanson. The bicentennial of Michel Adanson's « Famille des plantes ». Part II. The Hunt Botanical Library, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania, 1964; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Théodore Monod).

Mathematical Discovery on understanding, learning, and teaching probleme solving, vol. I et II, par George Pólya. New York, London, Sydney, John Wiley and Sons, 1965; vol. 23,5 cm.

Charles-Marie de La Condamine : Measurement at the Equator, by Barrie St. Clair McBride, in *History Today,* August 1965; 1 fasc. 24 cm.

Éphémérides nautiques pour l'An 1966, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 27 cm.

Transmissions dentelées à base de plastique, par Vladimir A. Beliï, Anatoliï I. Sviridenok et Sergeï V. Chtcherbakov. Minsk, 1965; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Esquisse sur l'histoire de la parasitologie médicale et vétérinaire depuis les temps les plus anciens jusqu'à la fin du XIXe *siècle,* par Roman S. Tchebomarev. Minsk, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Appareil d'exploration inductif et à double fréquence, par D. G. Levtchenko. Novosibirsk, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Manuel de détails et d'articulations normalisées des machines, par G. G. Sak et L. I. Roubinchteïn. Minsk, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

The quaternary period (*Glacial period; Anthropogen period*). Vol. I. *The territory of the U. S. S. R.,* by K. K. Markov, G. I. Lazukov et V. A. Nikolayv. For the 11th International Congress on the Quaternary (INQUA) to be held in the U. S. A., 1965. Moscow University, 1965; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Introduction à l'étude comparée du recours au calcul et du recours au raisonnement direct dans les problèmes de géométrie, par Georges Bouligand. Gubbio, 1964; 1 fasc. 24 cm.

La Revue générale des sciences (*de ses débuts au temps présent*), par Georges Bouligand. Extrait de la Revue générale des sciences, Paris, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Sur les bases du groupe symétrique, par SOPHIE PICCARD. Paris, Vuibert, 1948; 1 vol. 23,5 cm.

Publications du Séminaire de géométrie de l'Université de Neuchâtel, par Mme H. MILICER GRUZEWSKA et SOPHIE PICCARD. Neuchâtel, 1963; 1 vol. 23,5 cm.

Crystal structures, par RALPH W. G. WYCKOFF. New York, John Wiley and Sons, 1964; 2 vol. 23,5 cm.

Academiei Republicii Populare Romîne, 1965. *Teoria lubrificatiei in regim turbulent*, par V. N. CONSTANTINESCU. *Opere Alese. Œuvres choisies*, par ION CANTACUZINO; 2 vol. 24 cm.

Ministry of Technology, London. National Physical Laboratory. *Report for* 1964. London, Her Majesty's Stationery Office, 1965; 1 vol. 24,5 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Rapprochement entre l'*Epistola de Sexu Plantarum *de R. J. Camerarius* (1694) *et les* Observations sur la Structure et l'Usage des principales parties des Fleurs *de Geoffroy le Jeune* (1711). Note de Mlle **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans son Mémoire, Geoffroy décrit une observation présentée presque dans les mêmes termes que l'observation faite par Camerarius et publiée par lui dix-sept ans plus tôt. Il donne également les résultats de deux expériences calquées presque sur deux de celles de Camerarius. Pour l'une, les termes dans lesquels il en résume la technique, montrent qu'elle est impossible à réaliser ainsi; l'autre, imprécise, n'ajoute rien aux résultats de Camerarius.

Une bibliographie chronologique sur la Sexualité des Végétaux ne peut manquer d'inscrire, se suivant presque, deux œuvres, parues à dix-sept ans de distance, l'une, l'*Epistola de Sexu Plantarum* [1] de Camerarius (1694), l'autre, *Observations sur la Structure et l'Usage des principales parties des Fleurs* [2] par Geoffroy le Jeune (1711).

La première, écrite en latin, est parue sous la forme d'un petit in-16 de 110 pages, édité à Tubingen, assez rare pour avoir mérité réimpression à l'occasion du *Sermo Academicus* de Gmelin en 1749 [3]. L'autre est imprimée dans les *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences*, année 1711 (p. 207-230).

I. Confrontation de deux textes. — Un lecteur attentif ne saurait manquer d'établir un rapprochement très étroit entre deux passages de ces Ouvrages. Voici, copiés face à face, à gauche le texte de Camerarius (p. 8) traduit en français, à droite celui de Geoffroy (p. 221). En italique sont inscrits sur la même ligne des groupes de mots ou membres de phrases identiques ou équivalents. Les deux textes dont l'ordre général est le même, sont complétés par les phrases ou membres de phrases écrits en romaine, disposés sur deux colonnes à gauche et à droite.

Camerarius.	*Geoffroy.*
Comme cette remarque même avait attiré mon attention, j'ai choisi pour	En effet si
l'examiner	*l'on examine*
une assez grande fleur Papilionacée,	*dans les plantes légumineuses*
	le pistil ou cette partie qui devient la *gousse,*
non encore ouverte,	*avant que la fleur soit encore éclose*
et qui en outre ne possédait encore ni sa grandeur normale, ni la couleur qu'elle doit avoir; je voulais,	et que
ayant enlevé les pétales et les filaments,	*après l'avoir débarrassée des feuilles et des étamines,*
chercher dans l'ébauche de la *silique* qui normalement s'enfle après le	on

flétrissement de la fleur, quelle sorte de phénomène se passe donc à ce moment. Et là en vérité, à travers la membrane de la délicate petite silique,

tournée vers le soleil,

et plus nettement

en l'observant avec un microscope,

il me fut permis de reconnaître

les petites vésicules vertes transparentes

placées déjà dans leur ordre

contre la côte médiane; ces vésicules,

à la suite de l'observation prolongée sur plusieurs des jours suivants,

j'ai trouvé qu'elles n'étaient autre chose que

l'enveloppe externe ou l'écorce de la future graine. } ←

En effet, après que

les capsules des sommets vidées déjà de leur pollen,

se fussent fanées avec les pétales

et que la silique se fût développée davantage, dans la cavité des vésicules et au milieu

d'un liquide limpide ←

je commençai à remarquer

un point vert

que je n'avais pas vu auparavant. C'était une boule extrêmement petite,

nageant librement,

dans laquelle on ne pouvait reconnaître, pas moi du moins,

rien qui fût encore organisé

ou différencié. Mais à un moment ultérieur de la croissance, la dissection m'enseigna que

deux petites feuilles

devenaient distinctes,

que le liquide était peu à peu consommé,

enfin que

la plantule séminale,

parfaite quant à

ses lobes, son germe et sa radicule remplissait seule la cavité de l'écorce. } ←

---

la regarde au soleil

avec un microscope,

on y remarque très aisément

les petites vésicules vertes et transparentes

qui doivent devenir les graines

placées dans leur ordre naturel

et dans lesquelles on ne distingue rien autre chose que

→ { *l'enveloppe ou l'écorce de la graine.*

En continuant d'observer pendant plusieurs jours de suite

dans d'autres fleurs, à mesure qu'elles avancent, on remarque que ces vésicules grossissent et se remplissent

→ *d'une liqueur claire*

dans laquelle,

lorsque les poussières se sont répandues,

et lorsque

les feuilles de la fleur sont tombées,

on commence à apercevoir

un point vert ou globule verdâtre

qui y flotte librement.

On n'aperçoit

encore rien d'organisé

dans ce petit corps, mais avec le temps et à mesure qu'il grossit, on y distingue peu à peu

deux petites feuilles

comme deux cornes.

La liqueur se consomme insensiblement

à mesure que ce petit corps grossit et la graine étant devenue tout à fait opaque, en l'ouvrant on trouve

→ *sa cavité remplie*

de

la petite plante en raccourci,

composée

du germe ou plumule, de la radicule et des lobes

de la Fève et du Pois.

Il est évident que la similitude des deux textes est trop grande pour être l'effet d'un hasard et cela avait déjà été signalé, mais sans une analyse précise, par Gmelin lui-même.

II. Les recherches expérimentales. — L'observation rapportée dans ce texte, très intéressante, ne constitue pas l'intérêt majeur de l'Ouvrage, de celui de Camerarius tout au moins. L'essentiel est qu'il ait abordé expérimentalement l'étude de la Sexualité des Végétaux sur des plantes diclines et des plantes dioïques, mérite que s'octroie également Geoffroy qui semble ignorer son prédécesseur.

A. *Recherches sur le Maïs.* — 1. *Geoffroy.* — Il termine son Mémoire sur les faits expérimentaux qui prouvent le rôle du pollen dans la fécondation. Après « le Palmier qui produit les Dattes », dont il cite l'exemple classique, il expose son expérience sur « le Bled de Turquie », notre Maïs, pris pour sujet parmi « les plantes dont les Chatons se trouvent en des endroits séparés des fleurs à fruit sur le même pied » (p. 216); il « porte dans le haut de sa tige ses étamines chargées de sommets.... J'ai coupé les étamines avec le plus de soin qu'il m'a été possible, aussitôt qu'elles ont commencé de paraître, et avant que les sommets fussent épanouïs ». Et comme le résultat n'est pas absolu, c'est-à-dire que quelques grains se développent çà et là, il invoque l'imperfection du traitement : « il se peut qu'il y ait eu cependant quelqu'un d'épanouï avant que j'aie pu les couper, ou bien il sera resté encore quelque sommet caché qui se sera épanoui par la suite » (p. 223).

On peut affirmer que ce mode opératoire n'est pas réalisable. Le sens d' « étamines » est, chez Geoffroy, conforme à celui de l'époque : il y a dans la fleur, dit-il d'une façon générale, « quelques filets qu'on nomme *Étamines*, terminés par de petits corps de différente structure qu'on nomme *Sommets* » (p. 207). Il prétend donc couper les filets, lorsqu'ils sont devenus visibles, avant que les anthères ne se soient ouvertes.

Or chez le Maïs, les filets, presque nuls dans la fleur encore fermée, au-dessous d'anthères complètement développées et comportant leur pollen, s'allongent très rapidement quand la fleur s'ouvre et chaque loge des anthères, souvent pendant leur sortie, s'écarte à sa pointe en un pore latéral. On ne peut donc pas toujours couper le filet avant la déhiscence de l'anthère.

Et si même la chose était faisable, l'échelonnement qui se produit dans l'ouverture des fleurs, à partir du milieu de l'axe et de chacun des rayons de l'inflorescence, vers le haut et vers le bas, l'échelonnement dans chacun des groupes de deux épillets biflores qui sont l'élément d'inflorescence dont les quatre fleurs s'ouvrent tour à tour, le nombre des fleurs enfin — plus de 3 000 fleurs par inflorescence mâle —, soit environ 10 000 filets à couper, montrent tout ce que cette opération a de théorique.

2. *Camerarius.* — Camerarius a fait sur le Maïs une expérience qu'on peut exactement suivre : « après avoir coupé l'aigrette d'un Maïs sur le point de s'ouvrir » (p. 38) : à l'intérieur du tube formé par les gaines des feuilles supérieures, l'inflorescence dont les rayons sont plaqués vers le haut contre l'axe principal, glisse comme un piston dans un cylindre. Les rayons de l'inflorescence se rabattent plus ou moins tôt au cours de cette sortie, après quoi l'ouverture des fleurs commence. Dans sa crainte que du pollen soit émis, Camerarius coupe l'inflorescence avant qu'elle ne soit complètement sortie des gaines foliaires. Quelques épillets du bas de l'inflorescence sont demeurés sur les moignons des rayons qui s'attachaient le plus bas et la croissance de la tige les fait sortir dans les jours suivants. « Le fait que les sommets n'aient pas été complètement supprimés, que le petit nombre de ceux qui subsistaient encore... » écrit Camerarius. Il faut donc les supprimer : ce qu'il fait « avec soin et complètement » et, par deux fois ensuite, il retourne vérifier que la suppression a bien été totale. Ici, l'expérience est conçue simplement, conduite logiquement.

B. *La Mercuriale.* — Geoffroy parle (p. 223) d'une autre expérience sur une plante que nous qualifions de dioïque, la Mercuriale annuelle. Il y a une expérience réelle de Camerarius sur cette plante (p. 38). Nous n'avons aucune raison de croire que les résultats expérimentaux annoncés par Geoffroy, identiques à ceux de Camerarius, aient plus de réalité que pour le Maïs.

Conclusion. — Il faut donc penser que Geoffroy a simplement joint à son travail personnel la part expérimentale de l'œuvre de Camerarius, et qu'il n'y avait nulle raison d'accorder, comme on l'a fait trop souvent, la moindre considération aux résultats qu'il annonce.

(1) R. J. Camerarius, *Epistola de Sexu Plantarum*, Tubingen, 1694.
(2) C. J. Geoffroy, dit Geoffroy le Jeune, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*; 1711, p. 207.
(3) I. G. Gmelin, *Sermo Academicus De novorum Vegetabilium post Creationem divinam exortu*, Tubingen, 1749.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Les conditions du plagiat fait par Geoffroy le Jeune des résultats publiés antérieurement par Camerarius.* Note de M. LUCIEN PLANTEFOL, Membre de l'Académie.

Claude-Joseph Geoffroy dit le Jeune, botaniste malgré lui, fut amené à préparer, pour une lecture à faire dans une Séance publique, le Mémoire dans lequel il a copié Camerarius.

Rudolph-Jacob Camerarius a recueilli très justement le tribut d'admiration que méritaient à la fois l'ingéniosité de son œuvre personnelle sur la sexualité des plantes et la forme remarquable sous laquelle il a fait connaître au monde savant ses conclusions positives et ses hésitations au sujet de ce problème. On peut affirmer, comme on le fait classiquement, que c'est lui qui a prouvé le premier que l'intervention du pollen était nécessaire dans les phénomènes de fécondation chez les plantes supérieures.

Geoffroy le Jeune en écrivant son Mémoire de 1711 avait à sa disposition l'*Epistola* de Camerarius. On ne saurait en douter après l'analyse faite par Mlle A.-M. Prévost dans la Note précédente. Il est certain que Geoffroy s'est rendu coupable d'un plagiat et qu'il est logique de le stigmatiser, et d'effacer les quelques louanges qui ont été accordées à la partie de son œuvre, qualifiée d' « expérimentale ». Mais il est indispensable de préciser les conditions dans lesquelles s'est effectué ce plagiat.

Peut-on croire qu'il ait espéré ravir à Camerarius la gloire de sa découverte? Il eut fallu que l'*Epistola*, tirée sans doute à peu d'exemplaires, tombât dans l'oubli. Mais en dehors du volume lui-même, avait été publié un résumé dans une revue académique allemande, les *Miscellanea curiosa sive Ephemeridium medicophysicarum, Germanicarum Academiæ Naturæ Curiosorum* (Décurie III, Année III, Appendice, p. 33-36), accompagné de la *Responsoria ad Rudolphi Jacobi Camerarii Epistolam* (p. 39-40). Même si un temps Geoffroy parvenait à en imposer au monde scientifique, il était fatal que la vérité se rétablît.

LA FAMILLE DE GEOFFROY. — Qui était Claude-Joseph Geoffroy? Un fils d'une riche famille bourgeoise, dont le père, marchand-apothicaire, avait été échevin et consul. Sa mère, Louise de Vaux, était la fille d'un chirurgien célèbre. Quand il naquit en 1685, son frère Étienne était dans sa treizième année. Le salon de son père était le rendez-vous de savants, comme il s'en tenait à Paris depuis le début du siècle. Ayant grandi dans cette atmosphère, le fils aîné, sans cesse occupé d'Histoire naturelle et de Matière médicale, ne put se résoudre à l'Apothicairerie. Nommé à 27 ans à l'Académie comme élève du chimiste Homberg, doyen des chimistes

de l'Académie, puis la même année Associé chimiste, il fit tardivement sa médecine; il devait devenir en 1709 professeur de Médecine au Collège de France, succédant à Tournefort, et professeur de Chimie au Jardin du Roy; il fut un temps le grand chimiste de l'Académie où il devint pensionnaire au décès de son maître Homberg. Nous lui devons de nombreux travaux et tout particulièrement cette *Table des différents rapports observés en Chimie entre différentes substances* qui a joué un tel rôle dans le développement des théories chimiques.

Les débuts de Geoffroy le Jeune. — Claude-Joseph Geoffroy, son frère, qui est celui dont nous nous occupons, remplit mieux les vues de son père que ne l'avait fait son aîné; il se consacra à l'Apothicairerie et à 18 ans, il fut admis dans ce corps. Il avait suivi les leçons de Botanique de Tournefort; à 19 et 20 ans, à l'exemple de Tournefort, il parcourut les provinces méridionales de la France, d'où il rapporta un précieux herbier et une collection de minéraux. S'il faut en croire l'éloge que fit de lui Grandjean de Fouchy à son décès en 1752, « au retour de cette savante caravane, il se crut en état de penser à l'Académie et y fut reçu le 2 avril 1707 élève de M. de Tournefort ». L'Index biographique des Membres et Correspondants de l'Académie des Sciences indique que ce fut le 23 mars 1707, en remplacement de Chomel, promu associé; l'une des dates est celle de son élection, l'autre celle de sa nomination.

Voilà donc Geoffroy le Cadet introduit à l'Académie, à 22 ans, comme botaniste. Mais on lit dans l'Éloge de Grandjean de Fouchy : « Ce n'était pas à la Botanique qu'il se destinait; mais l'Académie qui voulait l'acquérir, en saisit la première occasion et il était d'autant plus en état de bien remplir la place, qu'il avait fait une étude particulière de la Botanique à laquelle il joignait, outre la Chymie qui était son objet principal, une infinité de connaissances latérales ».

Le premier Mémoire donné par Claude Geoffroy, dès 1707, fut une étude chimique sur des principes des plantes : *Observations sur les huiles essentielles avec quelques conjectures sur la cause des couleurs des feuilles et des fleurs des plantes* (*Mém. Acad. Roy. Sc.*, 1707, p. 517). L'huile essentielle du Thym combinée avec les acides ou les alcalis donne « à peu près toutes les nuances de couleur qu'on observe dans les plantes ». Geoffroy pense qu'on trouve là le principe des variations de coloration des plantes.

Chimie, mais a défaut Botanique. — Ainsi se trouve réservée pour Geoffroy le Jeune la double possibilité de la botanique et de la chimie pour faire carrière dans l'Académie. Mais il faut être réaliste. Après avoir été élève, il faut devenir associé. Geoffroy sait qu'une fois élève, on peut devenir indifféremment associé dans la section où on était élève ou dans une autre. La question se pose donc pour lui : est-ce en botanique ou en chimie que je deviendrai le plus tôt associé? Tandis qu'il y a trois pensionnaires et trois élèves, il y a seulement deux associés; nécessairement donc

la concurrence est forte pour ces postes. En chimie, les trois élèves sont en 1707, François Boulduc, Louis Lémery et Claude Berger. Tous sont plus âgés que Geoffroy et seraient nécessairement candidats aux deux postes d'associés s'ils devenaient libres. Et François Boulduc est fils de Simon Boulduc, pensionnaire chimiste, comme Louis Lémery est fils de Nicolas Lémery, également pensionnaire chimiste. Il n'y a aucune chance de passer avant eux. En botanique au contraire sont élèves en même temps que lui Reneaume et Burlet, également plus anciens que lui; le premier fut élève de Marchant et sera le premier à devenir associé. Mais il est possible que Burlet quitte Paris et l'Académie. Certes, c'est du côté de la botanique que la voie est la plus libre. Claude Geoffroy décide donc, un peu contre son gré, d'orienter vraiment ses recherches vers la botanique.

Travaux botaniques de Geoffroy le Jeune. — Nous avons de lui, entre 1708 et 1711, trois Mémoires de Botanique.

Tout d'abord, les *Observations sur le Nostoch, qui prouvent que c'est véritablement une plante* (*Mém.*, 1708, p. 228). La partie proprement botanique de ce Mémoire est la description du Nostoch avec quelques données écologiques, puis la considération des aspects aux divers âges de sa vie. Mais l'alliance entre la botanique et la chimie se manifeste dans l'analyse par distillation : aux résultats de Du Clos et de Bourdelin, Geoffroy ajoute ses propres résultats dont le fait le plus saillant est la variation de couleur (rouge puis bleue) qui se produit, lorsqu'on laisse fermenter en vaisseau fermé, reproduisant les variations de teintes végétales.

Viennent ensuite les *Observations sur la végétation des Truffes* (*Mém.*, 1711, p. 23-35). La Truffe « blanche, dans son premier état, est comme une plante qui est tout à la fois racine, tige et fruit dont le parenchime se gonfle de toutes parts et dont les parties se développent insensiblement ». Quand la Truffe devient grise, puis noire, le microscope fait voir « des points noirs, ronds, séparés les uns des autres et qui ont tout l'air des graines nourries dans ce parenchime ». La recherche des graines et des fleurs dans toutes les plantes est une des tâches essentielles du botaniste : cette même année 1711, Réaumur annonce à l'Académie qu'il a trouvé les fleurs et les graines des Fucus. Pourquoi n'y aurait-il pas pas aussi des fleurs produisant les graines des Truffes? « Si ces points sont les graines de la Truffe, je soupçonnerais que les plaques blanches au milieu desquelles elles se trouvent en sont comme les fleurs, y ayant toute apparence que les fleurs doivent être renfermées dans la truffe avec les graines ».

Ce travail de Geoffroy est communiqué à l'Académie dans la séance du 25 février 1711. Mais le 20 avril 1711 meurt à Paris Bourdelin Claude II, âgé de 44 ans, qui depuis trois ans était associé botaniste.

Les changements survenus a l'Académie en Botanique. — Depuis 1707, la situation s'est complètement modifiée en Botanique.

Le 5 novembre 1707, Dodart est décédé. Burlet, élève botaniste comme Geoffroy, mais âgé de 44 ans, a été élu pensionnaire le 21 novembre 1707, puis pensionnaire vétéran le 17 janvier 1708 : il est en effet premier médecin du roi d'Espagne Philippe V. Deux places sont donc libres : la succession de Dodart, pensionnaire, à laquelle on nomme le 31 janvier 1708 Morin de Saint Victor, associé botaniste depuis 1699. Il lui faut un successeur : c'est Claude Bourdelin II, précédemment associé anatomiste depuis 1699, qui est désigné pour lui succéder, le 8 février 1708. A la place d'élève botaniste laissée libre par Burlet, est nommé, le 12 mars 1708, Daniel Vieussens, fils de Raymond, qui vient d'être choisi lui-même comme associé anatomiste. Ainsi prend fin ce premier mouvement. Mais le 28 décembre 1708, Tournefort meurt. Magnol, 61 ans, qui a passé sa vie comme professeur de Botanique à Montpellier, fait l'effort de venir à Paris prendre sa succession et est nommé le 5 février 1709. Un an plus tard, le 2 janvier 1710, il donne sa démission pour raison de santé, et c'est alors Reneaume, confrère de Claude Geoffroy comme élève botaniste, qui est directement choisi comme pensionnaire à 35 ans, le 21 janvier 1710. Sa place est occupée par Jean Nicolas de la Hire, dit La Hire le Cadet, second fils de La Hire, pensionnaire astronome, qui a déjà près de lui son fils aîné, Gabriel Philippe, comme associé astronome. La carrière botanique de La Hire le Cadet ne sera pas très longue : c'est dans la section de mécanique que neuf ans plus tard, il obtiendra le titre d'associé.

Dès lors, encadré de deux nouveaux, Vieussens qu'on ne voit guère à l'Académie, et La Hire qui vient d'y entrer, Geoffroy est tout désigné pour succéder à Bourdelin Claude II, associé botaniste, lorsque celui-ci meurt, le 20 avril 1711.

Les nominations allaient vite alors : le 14 mai 1711, Geoffroy est, à 26 ans, promu associé, et l'habileté de son choix en faveur de la botanique se vérifie, puisqu'en chimie, aucun changement n'est survenu qui lui eût permis d'être candidat contre des confrères d'ailleurs mieux placés que lui. Il a maintenant, comme botaniste, le même grade d'associé que son frère, chimiste.

C'est alors que se place la préparation de son Mémoire qui doit être pour une part un plagiat, les *Observations sur la Structure et l'Usage des principales parties des Fleurs*. Grandjean de Fouchy, dans l'Éloge qu'il fit de Geoffroy en 1752, écrit : « Nous n'entreprendrons point de donner le détail de tous les Mémoires que M. Geoffroy a lus à l'Académie; ...Nos Histoires font foi que jamais Académicien ne s'est plus exactement acquitté de ce devoir ». Est-ce par devoir que le nouvel associé botaniste est amené à faire une lecture à l'Assemblée publique du samedi 11 novembre 1711? Le Registre des Séances note seulement : « L'Assemblée étant publique et présidée par le S. Goûye, J'ai lu les Éloges de M. Carré et de M. Bourdelin. M. Geoffroy le Cadet a lu l'Écrit suivant : Observations sur la Structure et l'Usage des principales parties des Fleurs [dont le texte suit sur 14 pages

doubles]. — M. de Réaumur a lu l'Écrit suivant : Découverte d'une nouvelle teinture de pourpre [Mémoire recopié sur le Registre, sur 20 pages doubles, — et qui occupe les pages 166 à 196 des Mémoires de l'Académie Royale des Sciences, 1711].

Et dans l'hypothèse la plus favorable à Geoffroy, voici ce qu'on peut supposer : nommé en mai, et prié de dire s'il pouvait parler à la prochaine séance publique, il a accepté. Il peut parler des fleurs, sur lesquelles il y a beaucoup à dire, et il peut le faire à l'occasion déjà des quelques « poussières de fleurs » qu'il a étudiées.

Geoffroy et Tournefort. — S'il parle des fleurs, il s'appuie sur ce que lui ont appris les leçons de Tournefort et son admirable Ouvrage, publié en français sous le titre *Éléments de Botanique* (1694), puis en latin sous le titre *Institutiones Rei Herbariæ* (1700). Il utilise dans les descriptions de la fleur la terminologie de Tournefort : étamines et sommets ont même sens que chez son maître; pistil de même qui remplace style (*stylus*) qu'emploient d'autres auteurs, comme Camerarius par exemple. Malgré le rôle qu'il va prêter au pollen et l'emploi fréquent qu'il devra faire d'un nom pour le désigner, il conserve le mot que Tournefort n'a eu lui, à utiliser que deux ou trois fois : poussière (75 emplois, autant au singulier qu'au pluriel); il n'emploie pas *pollen*, ce mot latin qui signifie la fleur de farine, une poudre très fine, et que certains botanistes utilisent déjà avant 1700. A la différence de son maître pourtant, il ne parle pas de pétales, mais de « feuilles » qui « sont de différentes formes et de différentes couleurs », si bien que le même mot feuille connaît des sens multiples : dans cet article il a dix fois le sens de pétale, surtout employé au pluriel; deux fois feuille désigne une corolle gamopétale, étalée, une fois la corolle en tube d'un fleuron; huit fois les feuilles sont les feuilles chlorophylliennes, végétatives. Dès les premières lignes on trouve un renvoi aux *Éléments de Botanique*, accompagné du nom de Tournefort, et à quatre reprises encore il est fait appel, au total, à une dizaine des planches de l'Ouvrage. Les *Institutions botaniques* sont citées deux fois et le nom de Tournefort paraît trois fois. Il faut reconnaître d'ailleurs que la planche qu'a dessinée Geoffroy, qui complète utilement les *Éléments de Botanique*, est d'une précision supérieure à celle de Tournefort pour présenter ce qu'il y a d'utile à connaître de la fleur mâle et de la fleur femelle du potiron; de plus, à propos de la pomme, l'adjonction d'une coupe longitudinale du fruit, très bien étudiée, à la coupe transversale donnée seule par Tournefort, constitue une excellente leçon de morphologie.

Enfin s'il critique, en deux passages, la théorie qui fait des étamines des vaisseaux excrétoires et de la poussière qu'excrètent les sommets un excrément, il ne lie aucunement le nom de son maître à la théorie qu'il rejette, et sa réserve est d'autant plus appréciable que nous pouvons

la comparer à la critique haineuse que devait manifester un élève de Tournefort, Vaillant, à l'égard de son maître du Jardin du Roy.

Sur un point encore, Geoffroy complète nettement Tournefort. Les *Éléments de Botanique* ne comportent aucune figuration de grains de pollen, simples excréments pour Tournefort. « On trouvera à la fin de ce Mémoire les figures de ces poussières vues au microscope, et désignées le plus exactement qu'il a été possible ». Elles sont vingt. Outre les formes, les tailles relatives sont conservées, et c'est, il faut l'espérer, le témoignage de recherches personnelles sur lesquelles a été défini le sujet de la lecture de botanique à faire à l'Assemblée publique.

Geoffroy et Camerarius. — Comme A.-M. Prévost l'a montré par d'indiscutables preuves, Geoffroy avait près de lui l'*Epistola* de Camerarius en écrivant son Mémoire. Sans doute l'avait-il lu antérieurement déjà; d'où son attention attirée sur le pollen et son désir d'apporter personnellement des précisions sur le phénomène de fécondation. Plus audacieux que Camerarius qui demeure hésitant en présence des théories des ovistes et des spermistes, il souhaite suivre le grain de pollen se glissant jusqu'au cœur du pistil et il espérerait le voir pénétrer dans les vésicules vides contenues dans le futur fruit. D'où ses descriptions de pistils et de leurs cavités; descriptions parfois fausses, s'il pense pouvoir généraliser à partir du pistil de Lis au travers duquel, aspirant, « on fera monter l'eau de la même manière que dans un chalumeau très délié » et dire que les pistils sont en tube, alors que nous savons que la plupart des styles sont pleins.

Il y a en Geoffroy un mélange du scolastique qui déduit, et du moderne qui expérimente. Il abuse presque des formules : « Il est donc vrai de dire que.... Il n'est pas difficile non plus de conjecturer.... Il est évident que... ». Il souhaiterait, comme Camerarius, soumettre ses idées à l'expérience, vérifier ce qu'a vu celui-ci.... Mais hélas, une expérience sur la sexualité des plantes demande à être préparée et on n'en peut faire qu'une par an. Mais il est trop tard déjà pour refaire cette année les expériences de Camerarius. Le plus simple n'est-il pas de reproduire ses résultats....

Naturellement Geoffroy pourrait rapporter les expériences de Camerarius en citant leur auteur. N'a-t-il pas cité dans son article douze auteurs différents? Mais alors que restera-t-il qui paraisse son œuvre à lui, dans le travail qu'il va exposer lors de la Séance publique, s'il rapporte à Camerarius tout ce qui a une valeur dans ce travail?

Geoffroy le Jeune chimiste. — Geoffroy va encore, l'année suivante, publier un article : *Observations sur les fleurs du Bled de Turquie ou Mays*, qui sera son dernier article botanique, — ses autres publications étant de chimie —; et, le 7 décembre 1715, il deviendra, suivant son souhait, associé chimiste, en remplacement de son frère E. F. Geoffroy, promu pensionnaire chimiste, comme il le deviendra lui-même en 1723.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Remarques sur un travail de H. Bunke.* Note (*) de M. **Teodor Morozan**, présentée par M. Paul Montel.

On montre que, à l'aide de l'inégalité $|e^{At}| \leq e^{-(\alpha-\varepsilon)t} n^{(n-1)/2} (|A|/\varepsilon)^{n-1}$, on peut améliorer et compléter les résultats de H. Bunke [1].

Si A est une matrice d'ordre n, soit $|A|$ la norme définie par $\sup_{|x| \leq 1} |Ax|$, où $|x| = \left(\sum_{i=1}^{n} |x_i|^2\right)^{1/2}$ et soit $|A|_1 = \left(\sum_{i,j=1}^{n} |a_{ij}|^2\right)^{1/2}$ (a_{ij} sont les éléments de A). On a

$$\frac{|A|_1}{\sqrt{n}} \leq |A| \leq |A|_1 \quad (^1).$$

Soit $\sigma(A)$ le spectre de A et I la matrice unité.

Lemme. — *Si* $\max_{\lambda \in \sigma(A)} \operatorname{Re}\lambda < 0$ et $\alpha = \min_{\lambda \in \sigma(A)} |\operatorname{Re}\lambda|$, $0 < \varepsilon < \alpha$, *alors*

$$(1) \qquad |e^{At}| \leq e^{-(\alpha-\varepsilon)t} n^{\frac{n-1}{2}} \left(\frac{|A|}{\varepsilon}\right)^{n-1} \quad \textit{pour} \quad t \geq 0.$$

Démonstration. — Nous allons utiliser une idée de V. V. Nemytski [(2), démonstration du théorème 1]. On sait qu'il existe une matrice unitaire C telle que $A_1 = C^{-1}AC$ soit triangulaire. Soit

$$J_1 = \operatorname{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n),\ \lambda_i \in \sigma(A), \qquad J_2 = \operatorname{diag}(1, \eta, \ldots, \eta^{n-1}) \qquad (0 < \eta \leq 1)$$

et $A_2 = J_2^{-1} A_1 J_2$. On a $A = CJ_2 A_2 J_2^{-1} C^{-1}$.

Donc

$$e^{At} CJ_2 e^{A_2 t} J_2^{-1} C^{-1}.$$

Soit le système $dX/dt = A_2 X = J_1 X + (A_2 - J_1)X$.

On peut écrire

$$e^{A_2 t} = e^{J_1 t} + \int_0^t e^{J_1(t-s)} (A_2 - J_1)\, e^{A_2 s}\, ds.$$

Donc

$$|e^{A_2 t}| \leq e^{-\alpha t} + \int_0^t e^{-\alpha(t-s)} |A_2 - J_1| . |e^{A_2 s}|\, ds.$$

Par conséquent,

$$|e^{A_2 t}| \leq e^{(-\alpha + |A_2 - J_1|)t} \quad \text{et} \quad |e^{At}| \leq e^{(-\alpha + |A_2 - J_1|)t} \frac{1}{\eta^{n-1}}.$$

Mais

$$|A_2 - J_1| \leq |A_2 - J_1|_1 \leq \eta |A_1|_1 \leq \eta \sqrt{n} |A_1| \leq \eta \sqrt{n} |A|.$$

Donc

$$|e^{At}| \leq e^{(-\alpha + \eta\sqrt{n}|A|)t} \frac{1}{\eta^{n-1}}.$$

Si l'on prend $\eta = \varepsilon/\sqrt{n}|A|$, on obtient l'inégalité (1).

Remarques. — *a.* Ce lemme fournit une démonstration directe du lemme de Levinson et Levin ([3]) et donne une évaluation de la constante qui y intervient.

b. Une inégalité de la même forme, dans laquelle le rapport $|A|/\varepsilon$ apparaît à la puissance $N/2$, $N = [n(n+1)/2]$ peut être facilement obtenue de la démonstration du théorème 1 de ([1]).

Soit maintenant $\{E, K, P\}$, un champ de probabilité et $A(\omega)$ une matrice d'ordre n dont les éléments sont de fonctions mesurables. Soit

$$B = \left\{\omega, \max_{\lambda \in \sigma(A(\omega))} \operatorname{Re}\lambda \leq -\alpha\right\}, \alpha > 0, \qquad D = \left\{\omega, \max_{\lambda \in \sigma(A(\omega))} \operatorname{Re}\lambda < 0\right\}.$$

Du lemme, on déduit que pour tout $\omega \in B$ et $t \geq 0$, on a

$$(2) \qquad |e^{A(\omega)t}| \leq K_3(\omega)\, e^{-(\alpha-\varepsilon)t}$$

et pour tout $\omega \in D$ et $t \geq 0$, on a

$$(3) \qquad |e^{A(\omega)t}| \leq \overline{K}(\omega)\, e^{-\frac{1}{2}\lambda(\omega)t},$$

où

$$K_3(\omega) = n^{\frac{n-1}{2}}\left(\frac{|A|}{\varepsilon}\right)^{n-1}, \qquad \overline{K}(\omega) = n^{\frac{n-1}{2}}\, 2^{n-1}\left(\frac{|A(\omega)|}{\lambda(\omega)}\right)^{n-1}, \quad \lambda(\omega) = \min_{\lambda \in \sigma(A(\omega))} |\operatorname{Re}\lambda|.$$

A l'aide des inégalités (2) et (3) on peut montrer facilement que les résultats de ([1]) restent valables si la condition $(|A(\omega)|/\lambda(\omega))^{N/2} \in L^1(E)$ est remplacée par la condition $(|A(\omega)|/\lambda(\omega))^{n-1} \in L^1(E)$.

Les inégalités (2) et (3) permettent aussi d'améliorer certains autres résultats de ([1]). Soit $x_0(\omega)$ une fonction telle que $|x_0(\omega)| \leq L$ pour $\omega \in S$, $P(S) = 1$. Pour $x(\omega) \in L^p(E)$, soit

$$\|x(\omega)\|_p = \left(\int_E |x(\omega)|^p\, P(d\omega)\right)^{\frac{1}{p}}.$$

Considérons l'équation

$$(I) \qquad \frac{dx}{dt} = A(\omega)x + z(t, \omega).$$

THÉORÈME 1. — *Supposons que* $|z(t, \omega)| \leq \beta(\omega)\, e^{-b(\omega)t}$ *pour tout* $t \geq 0$, $\omega \in F \subseteq E$, $P(F) = 1$. *Si* $P(B) = 1$,

$$|A(\omega)|^{n-1} \in L^p(E), \qquad |A(\omega)|^{n-1}\beta(\omega) \in L^p(E), \qquad P\{\omega, -b(\omega) \leq b < 0\} = 1,$$

alors

$$\lim_{t \to \infty} e^{(\rho-\varepsilon)t}\|x(t, x_0(\omega))\|_p = 0, \qquad \rho = \min\{\alpha, -b\}.$$

Ce théorème est prouvé dans ([1]) seulement pour $p = 1$.

On peut prouver aussi le résultat suivant qui est du même type.

THÉORÈME 2. — *Soit* $\lim_{t \to \infty} z(t, \omega) = 0$, $|z(t, \omega)| \leq \beta(\omega)$ *pour* $\omega \in M \subseteq E$, $P(M) = 1$.

Alors si $P(B) = 1$,

$$|A(\omega)|^{n-1} \in L^2(E), \qquad \beta(\omega) \in L^2(E),$$

on a $\lim\limits_{t \to \infty} \| x(t, x_0(\omega)) \|_1 = 0$.

Soit t_k, $k = 0, 1, \ldots$ une suite croissante, $\lim\limits_{k \to \infty} t_k = \infty$ et $z_\nu(\omega)$ une suite de fonctions mesurables. Soit $z(t, \omega) = z_\nu(\omega)$ pour $t \in [t_{\nu-1}, t_\nu)$. Considérons l'équation

$$\text{(II)} \qquad \frac{dx}{dt} = A(\omega)\, x + z(t, \omega).$$

Supposons que $\tau_i = t_i - t_{i-1} \geqq \tau > 0$ *et* $P(B) = 1$.

Théorème 3. — *Si :*

a. $|A(\omega)|^{3(n-1)} \in L^2(E)$, $Z_\nu(\omega) \in L^2(E)$, $\lim\limits_{k \to \infty} K^\gamma \| Z_K(\omega) \|_2 = 0$, $\gamma > 1$,

ou

b. $|A(\omega)|^{3(n-1)} \in L^1(E)$, $Z_\nu(\omega) \in L^1(E)$, $|A(\omega)|$ *et* $Z_\nu(\omega)$ *sont indépendantes pour tout* ν, $\lim\limits_{k \to \infty} k^\gamma \| Z_K(\omega) \|_1 = 0$, *alors* $\lim\limits_{t \to \infty} \| x(t, x_0(\omega)) \|_1 = 0$.

Démonstration. — Soit $t \in [t_\nu, t_{\nu+1})$, $\nu \geqq 1$.

Alors

$$x(t, x_0(\omega)) = x_1(t, \omega) + x_2(t, \omega) + x_3(t, \omega),$$

$$x_1(t, \omega) = e^{\left(\sum\limits_{i=1}^{\nu} \tau_i + t - t_\nu\right) A(\omega)} x_0(\omega), \qquad x_2(t, \omega) = \sum_{K=1}^{\nu-1} e^{\left(\sum\limits_{i=k+1}^{\nu} \tau_i + t - t_\nu\right) A(\omega)} b_K(\omega),$$

$$x_3(t, \omega) = e^{A(\omega)(t - t_\nu)} b_\nu(\omega) + (e^{A(\omega)(t - t_\nu)} - I)\, A^{-1}(\omega)\, Z_{\nu+1}(\omega),$$

$$b_K(\omega) = \left(e^{A(\omega)\tau_K} - I\right) A(\omega)\, Z_K(\omega).$$

On a

$$|x_1(t, \omega)| \leqq C_1 K_\varepsilon(\omega)\, e^{-(\alpha - \varepsilon)\left(\sum\limits_{i=1}^{\nu} \tau_i + t - t_\nu\right)} \leqq C_1 K_\varepsilon(\omega)\, e^{-(\alpha - \varepsilon)\tau\nu},$$

donc

$$\lim_{t \to \infty} \| x_1(t, \omega) \|_1 = 0.$$

De $|b_K(\omega)| \leqq (K_\varepsilon(\omega) + 1)\, C_3 |A(\omega)|^{n-1} |Z_K(\omega)|$ on déduit que

$$|x_2(t, \omega)| \leqq \sum_{K=1}^{\nu-1} K_\varepsilon(\omega)\, e^{-(\alpha - \varepsilon)\left(\sum\limits_{i=k+1}^{\nu} \tau_i + t - t_\nu\right)} (K_\varepsilon(\omega) + 1)\, C_3 |A(\omega)|^{n-1} |Z_K(\omega)|$$

$$\leqq \sum_{k=1}^{\nu-1} e^{-(\alpha-\varepsilon)\tau(\nu-h)} K_1(\omega)\, |Z_K(\omega)|,$$

$$K_1(\omega) = K_\varepsilon(\omega)\, (K_\varepsilon(\omega) + 1)\, C_3 |A(\omega)|^{n-1}.$$

De $K_1(\omega) \in L^2(E)$ et $Z_K(\omega) \in L^2(E)$ on déduit que

$$\| x_2(t, \omega) \|_1 \leqq C_4 \sum_{k=1}^{\nu-1} e^{-(\alpha-\varepsilon)\tau(\nu-h)} \| Z_K(\omega) \|_2.$$

Il existe $k_0 > 5$ tel que $\| Z_K(\omega) \|_2 < 1/k^\gamma$ pour tout $k \geq k_0$. Soit ν tel que $[\nu - 1/2] > k_0$. On peut écrire

$$\| x_2(t, \omega) \|_1 \leq C_4 \sum_{k=1}^{\left[\frac{\nu-1}{2}\right]} e^{-(\alpha-\varepsilon)\tau(\nu-k)} \| Z_K(\omega) \|_2 + C_4 \sum_{\left[\frac{\nu-1}{2}\right]+1}^{\nu-1} e^{-(\alpha-\varepsilon)\tau(\nu-k)} \| Z_K(\omega) \|_2$$

$$\leq C_4 \sum_{k=1}^{\left[\frac{\nu-1}{2}\right]} e^{-(\alpha-\varepsilon)\tau\frac{\nu}{2}} \| Z_K(\omega) \|_2 + C_4 \sum_{\left[\frac{\nu-1}{2}\right]+1}^{\nu-1} \| Z_K(\omega) \|_2.$$

Donc

$$\| x_2(t, \omega) \|_1 \leq C_5 \left(\left[\frac{\nu-1}{2}\right] e^{-(\alpha-\varepsilon)\tau\frac{\nu}{2}} + \left(\nu - 1 - \left[\frac{\nu-1}{2}\right]\right) \frac{1}{\left(\left[\frac{\nu-1}{2}\right]+1\right)^\gamma}\right.$$

et

$$\lim_{t \to \infty} \| x_2(t, \omega) \|_1 = 0.$$

On a

$$| x_3(t, \omega) | \leq K_3(\omega) \, | b_\nu(\omega) |$$
$$+ (K_3(\omega) + 1) C_3 \, | A(\omega) |^{n-1} \, | Z_{\nu+1}(\omega) | \leq K_1(\omega) \, | Z_\nu(\omega) | + K_1(\omega) \, | Z_{\nu+1}(\omega) |,$$

donc

$$\| x_3(t, \omega) \|_1 \leq C_6 (\| Z_\nu(\omega) \|_2 + \| Z_{\nu+1}(\omega) \|_2$$

et, par conséquent, $\lim_{t \to \infty} \| x_2(t, \omega \|_1 = 0$; la première affirmation est prouvée.

La seconde affirmation peut être prouvée de la même manière en tenant compte de

$$\| K_1(\omega) Z_K(\omega) \|_1 \leq \| K_1(\omega) \|_1 \| Z_K(\omega) \|_1.$$

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) H. Bunke, *Z. A. M. M.*, 45, 1965, p. 1.
(2) V. V. Nemytski, *Trudy mosk. mat. obscestva*, n° 5, 1956, p. 455.
(3) J. J. Levin et N. Levinson, *J. Math. Mech.*, 3, 1954.
(4) R. Zurmühl, *Matrizen und ihre technischen Anwendungen*, Berlin, 1964.

(*Institut de Mathématique, str. M. Eminescu 47, Bucarest 3, Roumanie.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la continuité de la limite d'une suite de fonctions.* Note (*) de M. **Nicolas Oeconomidis**, présentée par M. Paul Montel.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons donné une condition nécessaire et suffisante afin qu'une suite de fonctions, définies dans un ensemble métrique E et dont les valeurs appartiennent à un espace métrique, continue ou non dans E, converge vers une fonction continue dans E.

Dans ce qui suit, nous donnons d'abord une condition nécessaire et suffisante afin que la limite d'une suite de fonctions, définies et *continues* dans un sous-ensemble d'un espace $\mathcal{L}^*$ et dont les valeurs appartiennent à un espace métrique, soit une fonction continue; ensuite nous donnons une autre condition nécessaire et suffisante afin que la limite soit une fonction continue, les fonctions de la suite considérée n'étant pas nécessairement continues.

Ces conditions sont différentes de la condition connue d'Arzelà.

Considérons une suite de fonctions $\{f_n\}$, définies sur un ensemble E, situé dans un espace $\mathcal{L}^*$, et dont les valeurs appartiennent à un espace métrique, et supposons que cette suite converge vers la fonction f dans E. Si $\{x_m\}$ est une suite telle que : (i) $x_m \in \mathrm{E}$, $\forall\, m \in \Phi$, Φ étant l'ensemble des nombres naturels, et (ii) $\lim\limits_{m=\infty} x_m = x_0 \in \mathrm{E}'$, on la désigne, pour abréger, par $\{x_m \in \mathrm{E} / \to x_0\}$.

Théorème 1. — *Si toutes les fonctions f_n sont continues au point $x_0 \in \mathrm{E} \cap \mathrm{E}'$, afin que la fonction f soit continue au point x_0, il faut et il suffit qu'à toute suite $\{x_m \in \mathrm{E} / \to x_0\}$ et à tout nombre $\varepsilon > 0$, on puisse faire correspondre un indice $\mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon)$ tel que, pour tout couple d'indices $m_0, n_0 > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon)$, il existe un autre couple d'indices $\mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon, m_0)$, $\mathrm{M}(\{x_m\}, \varepsilon, n_0)$, tel qu'on ait*

$$|f_n(x_{m_0}) f_{n_0}(x_m)| < \varepsilon, \quad \forall\, n > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon, m_0) \quad \text{et} \quad \forall\, m > \mathrm{M}(\{x_m\}, \varepsilon, n_0).$$

La condition est suffisante. Puisque, en effet,

$$|f_n(x_{m_0}) f_{n_0}(x_m)| < \varepsilon, \quad \forall\, n > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon, m_0) \quad \text{et} \quad \forall\, m > \mathrm{M}(\{x_m\}, \varepsilon, n_0)$$

et

$$\lim_{n=\infty} f_n(x_{m_0}) = f(x_{m_0}); \qquad \lim_{m=\infty} f_{n_0}(x_m) = f_{n_0}(x_0),$$

on a

$$|f(x_{m_0}) f_{n_0}(x_0)| \leqq \varepsilon;$$

donc, à tout nombre $\varepsilon > 0$, on peut faire correspondre un indice $\mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon)$, tel qu'on ait

$$(1) \qquad |f(x_m) f_n(x_0)| \leqq \varepsilon, \quad \forall\, m, n > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon).$$

Mais $\lim\limits_{n=\infty} f_n(x_0) = f(x_0)$; il en résulte qu'il existe un indice $\mathrm{N}(\varepsilon)$, tel qu'on ait

$$(2) \qquad |f_n(x_0) f(x_0)| < \varepsilon, \ \forall\, n > \mathrm{N}(\varepsilon).$$

Si, maintenant, $m, n > \mathrm{N}_0(\{x_m\}, \varepsilon) = \max[\mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon), \mathrm{N}(\varepsilon)]$, selon (1) et (2), on a

$$|f(x_m) f(x_0)| < 2\varepsilon, \quad \forall\, m > \mathrm{N}_0(\{x_m\}, \varepsilon),$$

c'est-à-dire

(3) $$\lim_{m=\infty} f(x_m) = f(x_0),$$

et puisque (3) est valable pour chaque suite $\{x_m \in \mathrm{E}/\to x_0\}$, la fonction f est continue au point x_0.

La condition est nécessaire : f étant continue au point $x_0 \in \mathrm{E} \cap \mathrm{E}'$, pour chaque suite $\{x_m \in \mathrm{E}/\to x_0\}$, on a $\lim_{m=\infty} f(x_m) = f(x_0)$, et puisque $\lim_{n=\infty} f_n(x_0) = f(x_0)$, à tout nombre $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre un indice $\mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon)$, tel qu'on ait

(4) $$|f_n(x_0) f(x_m)| < \frac{\varepsilon}{3}, \quad \forall\, m, n > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon).$$

Considérons maintenant un couple d'indices m_0, $n_0 > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon)$; puisque

$$\lim_{m=\infty} f_{n_0}(x_m) = f_{n_0}(x_0) \quad \text{et} \quad \lim_{n=\infty} f_n(x_{m_0}) = f(x_{m_0}),$$

il existe respectivement deux indices $\mathrm{M}(\{x_m\}, \varepsilon, n_0)$ et $\mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon, m_0)$, tels qu'on ait

(5) $$|f_{n_0}(x_m) f_{n_0}(x_0)| < \frac{\varepsilon}{3}, \quad \forall\, m > \mathrm{M}(\{x_m\}, \varepsilon, n_0)$$

et

(6) $$|f_n(x_{m_0}) f(x_{m_0})| < \frac{\varepsilon}{3}, \quad \forall\, n > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon, m_0).$$

Grâce aux relations (4), (5) et (6), on a

$$|f_n(x_{m_0}) f_{n_0}(x_m)| < \varepsilon, \quad \forall\, n > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon, m_0) \quad \text{et} \quad \forall\, m > \mathrm{M}(\{x_m\}, \varepsilon, n_0),$$

ce qui montre que la condition est nécessaire.

Dans le théorème 1, on a supposé les fonctions f_n continues au point x_0; le théorème suivant donne une condition nécessaire et suffisante afin qu'une suite de fonctions, *continues ou non* au point $x_0 \in \mathrm{E} \cap \mathrm{E}'$, ait comme limite une fonction continue à ce point :

Théorème 2. — *Afin que la fonction f soit continue au point $x_0 \in \mathrm{E} \cap \mathrm{E}'$, il faut et il suffit qu'à toute suite $\{x_m \in \mathrm{E}/\to x_0\}$ et à tout nombre $\varepsilon > 0$, on puisse faire correspondre un indice $\mathrm{M}(\{x_m\}, \varepsilon)$, tel que, pour tout $m_0 > \mathrm{M}(\{x_m\}, \varepsilon)$, il existe un autre indice $\mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon, m_0)$, tel qu'on ait*

$$|f_n(x_{m_0}) f_n(x_0)| < \varepsilon, \quad \forall\, n > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon, m_0).$$

La condition est suffisante : en effet, puisque

$$|f_n(x_{m_0}) f_n(x_0)| < \varepsilon, \quad \mathbf{A}\, n > \mathrm{N}(\{x_m\}, \varepsilon, m_0)$$

et

$$\lim_{n=\infty} f_n(x_{m_0}) = f(x_{m_0}), \qquad \lim_{n=\infty} f_n(x_0) = f(x_0),$$

on a

$$|f(x_{m_0}) f(x_0)| \leq \varepsilon;$$

il vient donc, qu'à tout nombre $\varepsilon > 0$, on peut faire correspondre un indice $M(\{x_m\}, \varepsilon)$, tel qu'on ait

$$|f(x_m)\ f(x_0)| \leq \varepsilon, \quad \forall\, m > M(\{x_m\}, \varepsilon),$$

d'où l'on tire

(1) $$\lim_{m=\infty} f(x_m) = f(x_0),$$

et, puisque la suite $\{x_m \in E / \to x_0\}$ est arbitraire, la fonction f est continue au point x_0.

La condition est nécessaire : en effet, f étant continue au point x_0, pour chaque suite $\{x_m \in E / \to x_0\}$, on a la relation (1); par suite, pour chaque nombre $\varepsilon > 0$, il existe un indice $M(\{x_m\}, \varepsilon)$, tel qu'on ait

(2) $$|f(x_n)\ f(x_0)| < \frac{\varepsilon}{3}, \quad \forall\, m > M(\{x_m\}, \varepsilon).$$

Soit maintenant un indice $m_0 > M(\{x_m\}, \varepsilon)$; puisque $\lim_{n=\infty} f_n(x_{m_0}) = f(x_{m_0})$, il existe un indice $N_1(\{x_m\}, \varepsilon, m_0)$ tel qu'on ait

(3) $$|f_n(x_{m_0})\ f(x_{m_0})| < \frac{\varepsilon}{3}, \quad \forall\, n > N_1(\{x_m\}, \varepsilon, m_0),$$

et, puisque $\lim_{n=\infty} f_n(x_0) = f(x_0)$, il existe un autre indice $N_2(\{x_m\}, \varepsilon)$, tel qu'on ait

(4) $$|f_n(x_0)\ f(x_0)| < \frac{\varepsilon}{3}, \quad \forall\, n > N_2(\{x_m\}, \varepsilon).$$

Selon (2), (3) et (4), il vient que

$$|f_n(x_{m_0})\ f_n(x_0)| < \varepsilon, \ \forall\, n > N(\{x_m\}, \varepsilon, m_0) = \max[N_1(\{x_m\}, \varepsilon, m_0), N_2(\{x_m\}, \varepsilon)],$$

ce qui montre que la condition est nécessaire.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) N. Oeconomidis, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3154.

(Faculté des Sciences de l'Université de Salonique, Macédoine, Grèce.)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Uniformisation de la solution d'un problème de Cauchy analytique non linéaire.* Note (*) de Mme **Yvonne Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

On étend certains résultats de Leray (1) et Gårding, Kotaké, Leray (2) sur les systèmes linéaires, pour le problème de Cauchy analytique sur une variété ayant des points caractéristiques, à des systèmes non linéaires.

I. Uniformisation portant sur un paramètre.

1. Nous considérons le système d'équations aux dérivées partielles quasi linéaire général aux inconnues $u^k(\xi, x)$; $\xi \in \mathbf{C}$, $x \in X$ (variété analytique complexe de dimension complexe l)

$$(1) \quad a_{j,k}(x, \xi, D^{m_h-n-1}u^h, D^{m_k-n_j})\, u + b_j(x^k, \xi, D^{m_h-n_j-1}u^h) = 0 \qquad (j, k = 1, \ldots, N).$$

Les coefficients (3) seront, dans les domaines où nous les considérerons, des fonctions holomorphes de leurs arguments.

Les données de Cauchy sont :

— Une sous-variété analytique S de X, de codimension 1, d'équation locale dépendant linéairement de ξ

$$(2\,a) \qquad S:\ \xi - s(x) = 0,$$

avec

$$(2\,b) \qquad \operatorname{grad} s(x) \neq 0;$$

— N fonctions holomorphes $w^k(\xi, x)$.

Le problème de Cauchy consiste à trouver une solution $u^k(\xi, x)$ de (1) telle que $u^k(\xi, x) - w^k(\xi, x)$ s'annule m_k fois sur S. On suppose évidemment que (1), avec $u^k = w^k$, s'annule n_j fois sur S.

2. On désigne par u^I les dérivées partielles des u^k d'ordre $m_k - 1$, par v^I celles d'ordre $< m_k - 1$. Par des procédés classiques on met alors (1), dans un ouvert d'une carte locale ($x = (x^0, \ldots, x^{l-1})$), où par exemple $\partial_0 s(x) \neq 0$, sous la forme d'un *système* du premier ordre

$$(3\,a) \qquad \partial_0 v^I = v^{I'} \quad \text{ou} \quad u^{I'};$$

$$(3\,b) \qquad \partial_0 u^I = \partial_i u^{II'};$$

$$(3\,c) \qquad a^{\lambda}_{j,k}(x, \xi, u^I, v^J)\, \partial_\lambda u^k + b_j(x, \xi, u^I, v^J) = 0.$$

3. *Composons le système* (3) *obtenu, suivant la méthode de G. K. L.* (2), *avec une application holomorphe* $\xi \to \xi(t, x)$;
on note

$$u^I \circ \xi = u^I(\xi[t, x], x) = g^I(t, x),$$
$$v^I \circ \xi = v^I(\xi[t, x], x) = f^I(t, x),$$

et l'on trouve pour système transformé de (3), après multiplication par

$\partial_t \xi = \xi_t$, un système de la forme

$$\xi_0 \partial_t f^{\mathrm{I}} = \xi_t (\partial_0 f^{\mathrm{I}} - f^{\mathrm{I}'}) \quad \text{ou} \quad = \xi_t (\partial_0 f^{\mathrm{I}} - g^{\mathrm{I}'}); \tag{4 a}$$

$$\alpha^{\lambda}_{\mathrm{J,K}} \xi_\lambda \partial_t g^{\mathrm{K}} = \xi_t (\alpha^{\lambda}_{\mathrm{J,K}} \partial_\lambda g^{\mathrm{K}} + b_{\mathrm{J}}), \tag{4 b}$$

où $\alpha^{\lambda}_{\mathrm{J,K}}$ et b_{J} sont des fonctions holomorphes de x, ξ, f^{I} et $g^{\mathrm{I}'}$.

Les fonctions f^{I} et $g^{\mathrm{I}'}$ sont, d'autre part, pour $t = 0$ égales, d'après (2), et les données de Cauchy, aux fonctions holomorphes données suivantes :

$$\begin{cases} f^{\mathrm{I}}(0, x) = v^{\mathrm{I}}(s(x), x) = \varphi^{\mathrm{I}}(x), \\ g^{\mathrm{I}}(0, x) = u^{\mathrm{I}}(s(x), x) = \psi^{\mathrm{I}}(x). \end{cases} \tag{5}$$

4. Désignons par A le déterminant d'éléments $\alpha^{\lambda}_{\mathrm{I,J}} \xi_\lambda$. On montre que, à un facteur $(\xi_0)^{\mathrm{N}}$ près, A est égal au *déterminant* $\bar{\mathrm{A}}$ *caractéristique du système* (1). On suppose que $\bar{\mathrm{A}}$ n'est pas identiquement nul sur S, pour $\xi_\lambda = \partial_\lambda s$, c'est-à-dire que le système (1) est régulier au sens de Cauchy-Kovalevski généralisé par Leray-Gårding, et que S n'en est pas une variété caractéristique.

Soit alors $\bar{x}$ un point non caractéristique de S, c'est-à-dire tel que (rappelons qu'on a supposé $\partial_0 s(x) \neq 0$)

$$\bar{\mathrm{A}}(x, s(x), \varphi^{\mathrm{I}}(x), \psi^{\mathrm{J}}(x), \partial_\lambda s(x)) \neq 0 \qquad \text{pour} \quad x = \bar{x}$$

et $\xi(t, x)$ une fonction quelconque telle que $\xi(0, x) = s(x)$, holomorphe dans un voisinage de $t = 0$, $x = \bar{x}$.

Les équations (4) forment en ce point un système de Cauchy-Kovalevski [données de Cauchy (5)] et admettent, dans un voisinage, une solution holomorphe unique. Il suffit de choisir $\xi[t, x]$ tel que $\partial_t \xi \neq 0$ pour déduire de cette solution les fonctions holomorphes, dans un voisinage de $(\xi = s(\bar{x}), \bar{x})$, $u^{\mathrm{I}}(\xi, x)$ et $v^{\mathrm{I}}(\xi, x)$ solutions du problème de Cauchy donné pour le système (3). On montre que ces fonctions sont une solutions $u^k(\xi, x)$ du problème de Cauchy donné pour (1) et ses dérivées partielles jusqu'à l'ordre $m_k - 1$.

5. Dans le cas où S admet des points caractéristiques on cherche $\xi(t, x)$ solution de (*cf.* G. K. L.)

$$\xi_t + h\bar{\mathrm{A}} = 0, \qquad \xi(0, x) = s(x) \tag{6}$$

(h, fonction donnée holomorphe non nulle de x, ξ, f^{I}, $g^{\mathrm{I}'}$, $\partial_\lambda \xi$).

Les équations (4) et (6) peuvent toujours s'écrire comme système de Cauchy-Kovalevski et l'on obtient :

Théorème 1. — 1° *Il existe, au voisinage de tout point de* S, *une application (dépendant des données de Cauchy)* $\xi \to \xi(t, x)$, $\xi(0, x) = s(x)$, *et des fonctions* $f^k_{\alpha_1 \ldots \alpha_p}(t, x)$ $(p \leq m_k - 1)$ *holomorphes pour t petit, telles que* $f^k_{\alpha_1 \ldots \alpha_p}(t, x)$ *soient les uniformisées par* $\xi(t, x)$ *de la solution* $u^k(\xi, x)$ *du problème de Cauchy donné et de ses dérivées d'ordre* $\leq m_k - 1$.

2° *Singularités de* $u^k(\xi, x)$. — *Leur support* K *appartient à l'image par l'application* $(t, x) \to (\xi(t, x), x)$ [*sur l'image du domaine d'holomorphie de* $\xi(t, x)$] *de l'ensemble*

$$\partial_t \xi(t, x) = 0.$$

Au voisinage d'un point non exceptionnel de S (*cf.* G. K. L., § 15), K *est une variété analytique de codimension* 1 *et* $u^k(\xi, x)$ *est algébroïde.*

6. Supposons désormais que les *coefficients principaux* $a_{j,k}$ *de* (1) *ne dépendent pas des dérivées d'ordre maximal permis* $(m_h - 1)$ *des* u^h. On choisit h dans (6) de manière que $\alpha = h\overline{\mathrm{A}}$ soit homogène de degré 1 en ξ_λ, et l'on considère le système différentiel bicaractéristique

$$\frac{dx^\lambda}{\frac{\partial \alpha}{\partial \xi_\lambda}} = \frac{d\xi}{0} = \frac{-d\xi_\lambda}{\frac{\partial \alpha}{\partial x^\lambda} + \frac{\partial \alpha}{\partial \xi}\xi_\lambda} = \frac{-d\xi_t}{\frac{\partial \alpha}{\partial t}} = dt. \qquad (7)$$

On désigne par $x(t, y)$ la projection dans X de la trajectoire de ce système issue de l'élément de contact y, $s(y)$, $\partial_\lambda s(y)$. On appelle « vecteur bicaractéristique projeté » son vecteur tangent et l'on démontre

Théorème 2. — 1° *Le support* K *des singularités de la solution* $u^k(\xi, x)$ *est l'image par l'application*

$$(t, y) \to (s(y), x(t, y))$$

de l'ensemble T *des points caractéristiques de* S, *d'équation*

$$\overline{\mathrm{A}}(y, s(y), \varphi^{\mathrm{I}}(y), \varphi_\lambda s(y)) = 0. \qquad (8)$$

2° *Soit un point* x *au voisinage duquel* T *est une variété analytique,* (8) *s'annulant exactement* q *fois. Alors, dans un voisinage de ce point,*

a. K *est une variété analytique, tangente à* S *le long de* T, *le contact étant d'ordre* q;

b. $u^k(\xi, x) = \mathrm{H}^k((\xi - k(x))^{1/1+q}, \xi, x)$,

où $\mathrm{H}^k(t, \xi, x)$ *est une fonction holomorphe et* $\xi - k(x)$ *l'équation de* K.

Le cas général (et le cas non linéaire) se ramènent au précédent par dérivation des équations : mais il faut alors supposer les données de Cauchy telles : $w^k(\xi, x)$ holomorphes, $u^k - w^k$ s'annule $m_k + 1$ fois sur S, ce qui en restreint la généralité par rapport au cas précédent. Une autre méthode, suggérée par J. Leray et inspirée du calcul G. K. L. du développement asymptotique, permet de moins en restreindre la généralité.

II. Uniformisation portant sur les variables indépendantes. — Une « section » par $\xi = 0$ permet de déduire des résultats précédents des théorèmes relatifs au problème de Cauchy analytique

$$a_{j,k}(x, \mathrm{D}^{m_h - n_j - 1} u^h, \mathrm{D}^{m_k - n_j}) u^k + b_j(x, \mathrm{D}^{m_h - n_j - 1} u^h) = 0,$$

$u^k(x) - w^k(x)$ s'annule m_k fois sur S_0 : $s(x) = 0$.

Nous donnerons seulement l'énoncé qui n'est pas une transcription immédiate des théorèmes 1 et 2.

THÉORÈME. — *Il existe (si* S_0 *admet des points non caractéristiques) une application* $x \to x(t, z)$ *(*z*, point de* S_0*), holomorphe pour* t *petit, qui uniformise la solution* $u^k(x)$ *et ses dérivées partielles d'ordre* $\leqq m_k - 1$.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) J. LERAY, *Bull. Soc. Math.*, 85, 1959, p. 389-429.

(2) L. GÅRDING, T. KOTAKÉ et J. LERAY, *Bull. Soc. Math.*, 92, 1964, p. 263-361.

(3) D^m désigne d'ensemble des dérivations partielles d'ordre $\leqq m$.

(16, *avenue d'Alembert, Antony, Seine.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Diffraction d'une onde plane par un réseau sinusoïdal.* Note de M. **Armand Wirgin**, transmise par M. André Lichnerowicz.

On résout l'équation intégrale issue d'une nouvelle théorie au moyen d'une perturbation périodique du dioptre plan, kh étant le paramètre de perturbation et h, l'amplitude du profil sinusoïdal; on trouve que les amplitudes des ondes diffractées, pour les deux cas de polarisation, sont identiques à celles qu'on obtient par la théorie de Rayleigh quand la perturbation est portée jusqu'à $(kh)^4$.

La théorie de Rayleigh [1], T 1, donne lieu à une expression du champ diffracté, sur et au-dessus d'une surface périodique séparant le vide d'un milieu parfaitement conducteur, qui n'est valable, selon une théorie, T 2, proposée par Lippmann [2] et récemment généralisée [[3], [4]], que pour la région au-dessus des points les plus surélevés de cette surface. Le problème est de trouver les amplitudes, C_n, des ondes homogènes et inhomogènes qui constituent ce champ. Selon T 1, elles découlent directement d'une équation matricielle d'ordre infini [1], et selon T 2, d'un champ [4] qui est la solution d'une équation intégrale.

La surface $z = f(x) = h\cos(k\beta_1 x)$, ($\beta_n = 2\pi n/ka$, $k = 2\pi/\lambda$, λ étant la longueur d'onde et a, le pas) sur laquelle est fixée l'origine O, d'un trièdre xyz, est exposée au rayonnement d'une onde plane provenant de l'espace d'au-dessus, $z > f(x)$:

$$(1)\qquad u_i(x', z') = \exp ik\,(s_0 x' - \omega_0 z'); \qquad \omega_0 = \sqrt{1 - s_0^2}.$$

On omet le facteur temps $\exp - ikct$. Le champ total, u, selon T 2, est composé de la somme de (1) et du champ diffracté :

$$(2)\qquad u_d(x', z') = \int_0^a [G(x', z'; x, f)\,Du(x, f) - u(x, f)\,DG(x', z'; x, f)]\,dx;$$

$$(3)\qquad \begin{cases} G(x', z'; x, z) = \displaystyle\sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(\frac{i}{2ka\omega_n}\right) \exp ik[s_n(x' - x) + \omega_n |z' - z|], \\ D = D(x, z) = \dot{f}\dfrac{\partial}{\partial x} - \dfrac{\partial}{\partial z}, \\ f = f(x), \qquad \dot{f} = \dfrac{df}{dx}, \qquad s_n = s_0 + \beta_n, \qquad \omega_n = +\sqrt{1 - s_n^2}. \end{cases}$$

On parle du cas TE (ou TM) lorsque u_i représente un champ électrique (ou magnétique, respectivement) polarisé parallèlement à Oy, et, par conséquent, u représente le champ électrique (ou magnétique) total, satisfaisant les conditions aux limites :

$$(4)\qquad \text{cas TE :}\quad u(x', f') = 0, \qquad \text{cas TM :}\quad D'u(x', f') = 0, \qquad [f' = f(x'),\ D' = D(x', z')].$$

En situant (x', z') sur la surface, après l'utilisation de (4) dans l'intégrande de (2), on obtient l'équation intégrale

$$(5)\qquad w(x', f') = w_i(x', f') + \int_0^a \mathrm{F}(x', f'; x, f)\, w_i(x, f)\, dx,$$

où

$$(6)\quad w(x, f) = \begin{cases} \mathrm{D}u(x, f) \\ u(x, f) \end{cases}, \qquad \mathrm{F}(x', f'; x, f) = \begin{cases} \mathrm{D'G}(x', f'; x, f) & (\text{cas TE}), \\ -\mathrm{DG}(x', f'; x, f) & (\text{cas TM}). \end{cases}$$

D'après T 2, les C_n se calculent à partir de w au moyen de

$$(7)\quad \begin{cases} \mathrm{C}_n = \displaystyle\int_0^a w(x, f)\, \mathrm{E}_n(x, f)\, dx; \\ \mathrm{E}_n = \begin{cases} \left(\dfrac{i}{2\, ka\omega_n}\right) \exp - ik(s_n x + \omega_n f) & (\text{cas TE}), \\ -\left(\dfrac{i}{2\, ka\omega_n}\right) \mathrm{D} \exp - ik(s_n x + \omega_n f) & (\text{cas TM}). \end{cases} \end{cases}$$

La périodicité des fonctions en (5) entraîne la réduction de celle-ci en une équation matricielle d'ordre infini,

$$(8)\quad a_n = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \Lambda_j (\delta_{nj} - \mathrm{F}_{nj}) \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots;\ \delta_{nj} \text{ est le delta de Kronecker})$$

dont le vecteur Λ est lié au vecteur C par

$$(9)\qquad \mathrm{C}_n = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \Lambda_j b_{jn}$$

et Λ_j, F_{nj}, a_n et b_{jn} sont les amplitudes de Fourier de w, F, w_i et E_n respectivement (quand celles-ci sont multipliées par $\exp - iks_0 x$). Avec les développements en séries de puissances de kh,

$$(10)\quad \begin{cases} \mathrm{F}_{nj} = \displaystyle\sum_{m=0}^{\infty} [\hat{\mathrm{F}}_{nj}^{(m)}(kh) + \mathrm{F}_{nj}^{(m)}](kh)^m, \qquad \mathrm{C}_n = \sum_{m=0}^{\infty} \mathrm{C}_n^{(m)}(kh)^m, \qquad \Lambda_j = \sum_{m=0}^{\infty} \Lambda_j^{(m)}(kh)^m, \\ a_n = \displaystyle\sum_{m=0}^{\infty} [\hat{a}_n^{(m)}(kh) + a_n^{(m)}](kh)^m \qquad (\hat{a}_n^{(m)} = 0 \text{ pour cas TM}), \\ b_{jn} = \displaystyle\sum_{m=0}^{\infty} [\hat{b}_{jn}^{(m)}(kh) + b_{jn}^{(m)}](kh)^m \qquad (\hat{b}_{jn}^{(m)} = 0 \text{ pour cas TE}). \end{cases}$$

(8) et (9) se transforment en

$$(11)\quad \begin{cases} \displaystyle\sum \Lambda_j^{(0)} (\delta_{nj} - \mathrm{F}_{nj}^{(0)}) = a_n^{(0)}, \\ \displaystyle\sum \Lambda_j^{(m)} (\delta_{nj} - \mathrm{F}_{nj}^{(m)}) = (\hat{a}_n^{(m-1)} + a_n^{(m)}) + \sum_{p=0}^{m-1} \sum_j (\hat{\mathrm{F}}_{nj}^{(m-1-p)} + \mathrm{F}_{nj}^{(m-p)}) \qquad (m \geqq 1); \end{cases}$$

$$(12)\quad \begin{cases} C_n^0 = \sum_j A_j^0 \, b_{jn}^0, \\ C_n^m = \sum_{p=0}^{m-1} \sum_j A_j^p \left(\hat{b}_{jn}^{m-1-p} + b_{jn}^{m-p}\right) + \sum_j A_j^m \, b_{jn}^0 \qquad (m \geqq 1), \end{cases}$$

qui fournissent les résultats suivants :

$$(13)\quad \begin{cases} C_n^0 = R_0^0 \, \delta_{n0}, \qquad C_n^1 = \sum_{m=\pm 1} R_m^1 \, \delta_{nm}, \qquad C_n^2 = R_0^2 \, \delta_{n2} + \sum_{m=\pm 1} R_{2m}^2 \, \delta_{n2m}, \\ C_n^3 = \sum_{m=\pm 1} \left(R_m^3 \, \delta_{nm} - R_{3m}^3 \, \delta_{n3m}\right), \\ C_n^4 = R_0^4 \, \delta_{n0} + \sum_{m=\pm 1} \left(R_{2m}^4 \, \delta_{n2m} + R_{4m}^4 \, \delta_{n4m}\right), \end{cases}$$

où avec

$$(14)\quad \begin{cases} \sigma_{jn} = s_j s_n - 1 = \sigma_{nj}, \quad \omega_0 = \alpha, \quad \omega_{\pm 1} = \beta, \quad \omega_{\pm 2} = \delta, \quad \omega_{\pm 3} = \zeta, \\ \omega_{\pm 4} = \upsilon, \quad \omega_{\mp 1} = \gamma, \quad \omega_{\mp 2} = \varepsilon, \quad \sigma_{0\pm 1} = \eta, \quad \sigma_{0\pm 2} = \iota, \\ \sigma_{0\pm 3} = \varkappa, \quad \sigma_{0\mp 1} = \theta, \quad \sigma_{0\mp 2} = \omega, \quad \sigma_{\pm 1\pm 2} = \nu, \quad \sigma_{\pm 1\pm 3} = \xi, \\ \sigma_{\pm 1\pm 4} = \rho, \quad \sigma_{\pm 1\mp 1} = \mu, \quad \sigma_{\pm 2\pm 3} = \tau, \quad \sigma_{\pm 2\pm 4} = \varphi, \quad \sigma_{\pm 2\mp 1} = \sigma, \\ \sigma_{\pm 3\pm 4} = \chi, \quad \sigma_{\pm 1\mp 2} = \psi, \end{cases}$$

cas TE :

$$(15)\quad \begin{cases} R_0^0 = -1, \quad R_{\pm 1}^1 = i\alpha, \quad R_0^2 = \frac{\alpha}{2}(\beta + \gamma), \quad R_{\pm 2}^2 = \frac{\alpha\beta}{2}, \\ R_{\pm 1}^3 = \frac{i\alpha}{8}[3(\alpha^2 + \beta^2) + 4\eta - 2(\alpha\beta + \beta\delta + \alpha\gamma)], \\ R_{\pm 3}^3 = \frac{-i\alpha}{24}[(\beta^2 + \delta^2) + 4\nu + 6\beta\delta], \\ R_0^4 = \frac{\alpha}{16}((\beta + \gamma)[\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - 2\alpha(\beta + \gamma)] + \beta\delta[\delta - 2\beta] + \gamma\varepsilon[\varepsilon - 2\gamma]), \\ R_{\pm 2}^4 = \frac{\alpha}{48}([12\beta^3 - \gamma^3 - \zeta^3] - 6\beta^2[\alpha + \delta] - 3\beta[2(\gamma\alpha + \zeta\delta) \\ \qquad - (\zeta^2 + \gamma^2) + (\delta^2 + \alpha^2)] + 3[\alpha^2\gamma + \delta^2\zeta]), \\ R_{\pm 4}^4 = \frac{\alpha}{48}[3\delta^2(\beta - \zeta) - (\beta^3 + \zeta^3) - 6\beta\delta\zeta], \end{cases}$$

cas TM [*voir* (16)].

Les amplitudes, (13)-(16), satisfont (*a*) : la condition de la conservation de l'énergie,

$$(17)\quad \sum_{n \text{ tel que } \omega_n^2 > 0} |C_n|^2 \frac{\omega_n}{\omega_0} = 1,$$

qui, après (10), prend la forme

$$(18)\quad \sum_{m=0}^{p} \sum_{n \text{ tel que } \omega_n^2 > 0} C_n^{*m} \, C_n^{p-m} \frac{\omega_n}{\omega_0} = \delta_{p0} \qquad (p \geqq 0)$$

$$
(16)\quad
\left\{
\begin{aligned}
&R_0^{(0)} = 1, \qquad R_{\pm 1}^{(1)} = \frac{i\eta}{\beta}, \qquad R_0^{(2)} = \frac{-1}{2\alpha}\left(\frac{\eta^2}{\beta} + \frac{\theta^2}{\gamma}\right), \qquad R_{\pm 2}^{(2)} = \frac{-1}{2\delta}\,\frac{\eta\nu}{\beta},\\
&R_{\pm 1}^{(3)} = \frac{-i}{8\beta}\left(2\eta\left[\frac{\nu^2}{\beta\delta} + \frac{\eta^2}{\alpha\beta} + \frac{\theta^2}{\alpha\gamma}\right] + \eta[\alpha^2 + \beta^2 + 2(\nu + \eta + \theta)] - 2\alpha^2\beta^2\right),\\
&R_{\pm 3}^{(3)} = \frac{-i}{24\zeta}\left[6\left(\frac{\eta\nu\tau}{\beta\delta} + \eta\tau\right) + \varkappa(\zeta^2 + \alpha^2) - 2\alpha^2\zeta^2\right],\\
&R_0^{(4)} = \frac{1}{16\alpha}\left([\beta\eta^2 + \gamma\theta^2] + \frac{\eta}{\beta}[-\eta(\alpha^2 + 2\beta^2) + \iota\nu + \theta\mu]\right.\\
&\qquad + \frac{\theta}{\gamma}[-\theta(\alpha^2 + 2\gamma^2) + \omega\psi + \eta\mu]\\
&\qquad \left. + \frac{4\eta^2\theta^2}{\beta\alpha\gamma} + \frac{2\eta^2}{\beta^2}\left[\frac{\eta^2}{\alpha} + \frac{\nu^2}{\delta}\right] + \frac{2\theta^2}{\gamma^2}\left[\frac{\theta^2}{\alpha} + \frac{\psi^2}{\varepsilon}\right]\right),\\
&R_{\pm 2}^{(4)} = \frac{1}{96\delta}\left(\frac{12\nu\eta}{\beta}\left[\left(\frac{\eta^2}{\beta\alpha} + \frac{\nu^2}{\beta\delta}\right) + \left(\frac{\theta^2}{\alpha\gamma} + \frac{\tau^2}{\delta\zeta}\right)\right]\right.\\
&\qquad + \frac{3}{\beta}[(\alpha^2 + 2\beta^2 + \delta^2) + \iota(\nu^2 + \eta^2) + (\nu\mu\theta + \eta\xi\tau)]\\
&\qquad \left. + \frac{\theta}{\gamma}[3(\theta\iota + \mu\nu) + \sigma(\gamma^2 + \delta^2)] + \frac{\tau}{\zeta}[3(\tau\iota + \xi\eta) + \varkappa(\zeta^2 + \alpha^2)]\right),\\
&R_{\pm 4}^{(4)} = \frac{1}{96\upsilon}\left[\frac{12\varkappa\tau\nu\eta}{\zeta\delta\beta} + \frac{\eta}{\beta}(\beta^2\rho + 3\varphi\nu + \upsilon^2\rho + 3\xi\chi)\right.\\
&\qquad \left. + \frac{\chi}{\zeta}(\alpha^2\varkappa + 3\xi\eta + \zeta^2\varkappa + 3\tau\iota)\right].
\end{aligned}
\right.
$$

et (*b*) : la condition de réciprocité,

$$(19)\qquad \tilde{\omega}_n \tilde{C}_n = \omega_n C_n$$

ou, d'après (10),

$$(20)\qquad \tilde{\omega}_n \tilde{C}_n^{(m)} = \omega_n \tilde{C}_n^{(m)}$$

($\tilde{C}_n$ est égale à C_n, quand dans celui-ci on remplace s_p par $-s_{n-p}$, i. e., $s_p = -s_{n-p}$ et $\tilde{\omega}_p = \omega_{n-p}$).

Les solutions (13)-(16) sont identiques à celles qu'on trouve par perturbation de l'équation matricielle de T 1 ([1]); il est probable que cette identité se manifeste aussi pour $m > 4$. Ces résultats nous mènent à la question : les deux théories sont-elles vraiment différentes ? Pour répondre, il faudrait établir les rayons de convergence des séries (10*b*, *c*). La présente méthode se généralise aisément aux équations intégrales issues du problème de la diffraction par un dioptre sinusoïdal séparant deux milieux de conductibilité finie.

([1]) L. Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 79, 1907, p. 399.
([2]) B. A. Lippmann, *J. Opt. Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 408.
([3]) A. Wirgin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1486.
([4]) A. Wirgin, *Rev. Optique*, 43, 1964, p. 449 et 44, 1965, p. 20.

([5]) Le w des équations (5) et (6).

(*Institut d'Optique*, 3 *et* 5, *boulevard Pasteur, Paris*, 15e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les équations de Navier-Stokes à valeur opérateur.* Note de M. **Joseph Weier**, transmise par M. Henri Villat.

Soit Φ l'opérateur de champ d'un champ libre de pions. Pour $\alpha = 0, \ldots, 3$, soit $j_\alpha = (\partial_\alpha \Phi^*) \Phi - \Phi^* (\partial_\alpha \Phi)$, soit $\mathbf{j} = (j_1, j_2, j_3)$ la densité de vitesse. Alors

$$\partial_0 \mathbf{j} + \sum (\partial_\alpha \mathbf{j}) j_\alpha = \mathbf{K} - \operatorname{grad} j_0, \tag{1}$$

est l'équation vectorielle de Navier-Stokes pour un champ libre de pions. L'opérateur vectoriel $\mathbf{K} = (K_1, K_2, K_3)$ a des composantes de la forme

$$K_\beta = \sum_\nu \pi_\nu (P_\alpha, P_\alpha, P_\beta, \Phi, \Phi, \Phi^*, \Phi^*) + \sum_\nu \sigma_\nu (H, P_\beta, \Phi, \Phi^*),$$

où les P_α sont les composantes d'impulsion totale, et $\pi_\nu(\ldots)$, et de même $\sigma_\nu(\ldots)$, sont les produits des facteurs dans la parenthèse. La preuve est ci-dessous brièvement esquissée.

En [1], M. Th. Theodorsen a discuté la partie rotationnelle des équations de Navier-Stokes. Des énoncés sur la rotation de $\mathbf{j}$ s'obtiennent comme suit. Supposons l'opérateur de champ, Φ, comme usuellement, décomposé en une partie positive, $\Phi^{(+)}$, et une partie négative, $\Phi^{(-)}$. Alors nous posons $j_\alpha^{(\pm)} = (\partial_\alpha \Phi^{(\pm)*}) \Phi^{(\pm)} - \Phi^{(\pm)*} (\partial_\alpha \Phi^{(\pm)})$. Ici l'on doit prendre quelque précaution : on a $\Phi = \Phi^{(+)} + \Phi^{(-)}$, mais les opérateurs j_α et $j_\alpha^{(+)} + j_\alpha^{(-)}$ ne sont pas égaux. C'est pourquoi l'équation

$$\int \operatorname{rot} \mathbf{j}^{(+)}(x)\, d\mathbf{x} = 0 = \int \operatorname{rot} \mathbf{j}^{(-)}(x)\, d\mathbf{x} \tag{2}$$

n'entraîne pas que $\int \operatorname{rot} \mathbf{j}(x)\, d\mathbf{x}$ s'annule. Soient $A(\mathbf{y})$ les coefficients de Fourier de $\Phi^{(+)}$. Alors

$$(\operatorname{rot} \mathbf{j}^{(+)}(x) = \int \frac{d\mathbf{y}\, d\mathbf{z}}{\omega \Omega} A^*(\mathbf{y})\, A(\mathbf{z})\, (\mathbf{y} \times \mathbf{z})\, e^{i(y-z)x}, \tag{3}$$

avec $\omega = (\mathbf{y}^2 + m^2)^{1/2}$ et $\Omega = (\mathbf{z}^2 + m^2)^{1/2}$, (définition usuelle.) Pour $\operatorname{rot} \mathbf{j}^{(-)}$, on a une équation analogue.

Soit $J_\alpha(x^0) = \int j_\alpha(x)\, d\mathbf{x}$ et $\mathbf{J} = (J_1, J_2, J_3)$. Alors l'opérateur $\mathbf{J}$ n'est pas indépendant du temps, comme on sait. Mais en posant $J_\alpha^{(\pm)}(x^0) = \int j_\alpha^{(\pm)}(x)\, d\mathbf{x}$, on obtient un opérateur constant : $\partial_0 J_\alpha^{(+)} = 0 = \partial_0 J_\alpha^{(-)}$. Ici on voit de nouveau que J_α et $J_\alpha^{(+)} + J_\alpha^{(-)}$ ne peuvent pas être égaux.

Quant à la relation (1), on voit d'abord sans difficulté que

$$\partial_0 \mathbf{j} = 2 \partial_0 ((\operatorname{grad} \Phi^*) \Phi) - \operatorname{grad} \mathbf{j}_0.$$

Par définition on a

$$
\begin{aligned}
&(\partial_\alpha j_\beta)\, j_\alpha \\
&= ((\partial_\alpha \partial_\beta \Phi^*)\, \Phi + (\partial_\beta \Phi^*)\, \partial_\alpha \Phi - (\partial_\alpha \Phi^*)\, \partial_\beta \Phi - \Phi^* (\partial_\alpha \partial_\beta \Phi))\, ((\partial_\alpha \Phi^*)\, \Phi - \Phi^* (\partial_\alpha \Phi)) \\
&= (\partial_\alpha \partial_\beta \Phi^*)\, \Phi\, (\partial_\alpha \Phi^*)\, \Phi + (\partial_\beta \Phi^*)\, (\partial_\alpha \Phi)\, (\partial_\alpha \Phi^*)\, \Phi \pm \ldots
\end{aligned}
$$

D'autre part, on a $\partial_\alpha \Phi = -i(\Phi P_\alpha - P_\alpha \Phi)$ pour $\alpha = 1, 2, 3$. Les P_α sont constants, donc

$$\partial_\beta \partial_\alpha \Phi = -(\Phi P_\beta P_\alpha - P_\beta \Phi P_\alpha - P_\alpha \Phi P_\beta + P_\alpha P_\beta \Phi).$$

Alors on obtient pour **K** une expression $\Sigma \pi_\nu (P_\alpha, P_\alpha, P_\beta, \Phi, \Phi, \Phi^*, \Phi^*)$ de la forme sus-mentionnée.

L'ancien problème d'équivalence ([2]), — actuellement le problème de l'équivalence de l'image usuelle quantique et de l'image hydrodynamique —, c'est, dans le cas ici discuté d'un champ de pions libres, le suivant : Étant données des fonctions $j_\alpha(x)$, $\alpha = 0, \ldots, 3$, est-ce qu'il existe des solutions Φ du système

$$(\partial_\alpha \Phi^*)\, \Phi - \Phi^* (\partial_\alpha \Phi) = j_\alpha \qquad (\alpha = 0, \ldots, 3),$$

essentiellement différentes entre elles ? En représentant la fonction cherchée par une série de fonctions distinctes d'une seule variable, on peut prouver que ce système fonctionnel ne possède en substance qu'une seule solution Φ. D'autre part, on sait depuis longtemps que les équations de Navier-Stokes et l'équation de continuité déterminent le champ hydrodynamique. De là résulte que ces équations aussi déterminent le champ quantifié.

([1]) p. 21-27, *in* J. B. Dias, S. I. Pai, *Fluid dynamics and applied mathematics*, Gordon et Breach, New York, 1962.

([2]) E. Madelung, *Z. Phys.*, 40, 1926, p. 322.

(*Marienstrasse* 9, (16) *Fulda, Allemagne.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'énergie utilisable de diffusion des gaz parfaits.* Note (*) de MM. **Raymond Marchal**, **Roger Delmas** et **Alfred Wohlgroth**, transmise par M. Francis Perrin.

Description d'un mécanisme théorique de récupération de l'énergie utilisable de diffusion.

Expérience mettant en évidence une fraction de cette énergie utilisable.

Énergie utilisable de diffusion d'un gaz vis-à-vis de l'atmosphère.

Énergie utilisable de diffusion vis-à-vis de l'atmosphère d'un volume contenant ou non un gaz.

Dans une Note précédente [1] l'un de nous a montré que la formule classique donnant le travail minimal de séparation de deux gaz parfaits, établie ordinairement à partir de l'hypothèse d'existence de cloisons semi-perméables, pouvait être justifiée sans faire usage de cette hypothèse. Dans une deuxième Note [2], il a été montré que le coût croissant de la séparation isotopique, au fur et à mesure de l'amenuisement de la différence de masse, est attribuable aux imperfections de réalisation dont l'effet croît avec la longueur de la cascade de séparation.

Ces résultats conduisent à admettre qu'avec une organisation convenable l'opération de diffusion devrait permettre de recueillir un travail dont le maximum coïncide nécessairement avec le travail minimal de séparation considéré ci-dessus. La présente Note a pour objet de préciser ce point.

1. Soit une roue creuse, cloisonnée radialement, sans frottement, fonctionnant de façon isotherme, contenant au repos deux gaz G′ et G″ aux pressions partielles $p'_0, p''_0 (p'_0 + p''_0 = p_0)$. Par une mise en rotation avec une accélération infiniment petite, on crée pour chaque gaz un équilibre tel que

$$\frac{p'}{p'_m} = \exp\left[\frac{\omega^2}{2\,\mathrm{R'T}}(r^2 - r_m^2)\right],$$

l'indice m se rapportant au rayon maximal.

Introduisant alors une cloison c (ou fermant des robinets), et arrêtant la roue avec une accélération infiniment petite, on aura créé un début de séparation au prix du travail

$$W_1 = V_1\left(p'_1 \operatorname{Log}\frac{p'_1}{p'_0} + p''_1 \operatorname{Log}\frac{p''_1}{p''_0}\right) + V_2\left(p'_2 \operatorname{Log}\frac{p'_2}{p'_0} + p''_2 \operatorname{Log}\frac{p''_2}{p''_0}\right).$$

En ramenant à p_0 les pressions totales de V_1 et V_2 on dépense encore

$$W_2 = V_1(p'_1 + p''_1)\operatorname{Log}\frac{p_0}{p'_1 + p''_1} + V_2(p'_2 + p''_2)\operatorname{Log}\frac{p_0}{p'_2 + p''_2}$$

et l'on vérifie que le travail total dépensé sur la fraction de gaz qui s'est rassemblée dans V_1 est la somme des travaux de compression isotherme

de G′ et G″ passant des pressions initiales p'_0 et p''_0 aux pressions finales $p'_1 p_0/(p'_1+p''_1)$ et $p''_1 p_0/(p'_1+p''_1)$ respectivement.

2. On peut donc concevoir une chaîne de rectification réversible utilisant le mécanisme proposé. Utilisant alors les propriétés de réversibilité, on alimente cette chaîne à ses deux extrémités en gaz G′ et G″, et l'on recueille un travail égal à celui qu'il aurait fallu dépenser pour faire fonctionner la colonne de rectification, mettant ainsi en évidence l'énergie utilisable de diffusion.

3. Le mécanisme ci-dessus est purement théorique. Une expérience simple permet de mettre en évidence une fraction de l'énergie utilisable de diffusion.

Soient deux capacités V_1 et V_2 séparées par une membrane présentant N orifices capillaires, remplies respectivement à la même pression p_0 par deux gaz G′, G″ de densités différentes. Si p_0 est assez faible pour que

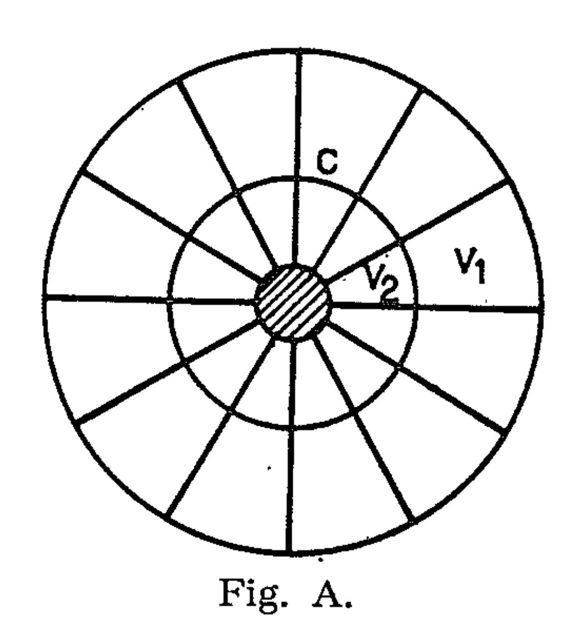


Fig. A.

les gaz soient en régime moléculaire, le débit d'effusion D′ du gaz G′ est donné par ($p'_1\,p'_2$, pressions de G′ dans V_1 et V_2; m'_1, masse contenue dans V_1) :

$$D' = \beta\,(p'_1 - p'_2) = -\frac{dm'_1}{dt} \qquad \left(\beta = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2\pi}{R'T}}\,\frac{Na^3}{l}\right),$$

avec a, rayon; l, longueur; N, nombre de pores. L'équation d'état et la conservation de la masse donnent alors

$$\frac{\sqrt{M'}}{\alpha}\,\frac{dp'_1}{dt} + p'_1 - p_0\,\frac{V_1}{V_1+V_2} = 0,$$

avec

$$\alpha = \frac{4}{3}\sqrt{2\pi\mathcal{R}T}\left(\frac{1}{V_1}+\frac{1}{V_2}\right)\frac{Na^3}{l} \quad \text{et} \quad M' = \frac{\mathcal{R}}{R'}, \quad \mathcal{R} = 8\,315\ \text{J/°K.kmole},$$

d'où

$$p'_1 = p_0\left[\frac{V_1}{V_1+V_2} + \frac{V_2}{V_1+V_2}\exp\left(-\frac{\alpha}{\sqrt{M'}}\,t\right)\right],$$

$$p'_2 = p_0\,\frac{V_1}{V_1+V_2}\left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha}{\sqrt{M'}}\,t\right)\right].$$

Il s'établit alors entre V_1 et V_2 une différence de pression donnée par

$$(1)\qquad \Delta p = p'_1 + p''_1 - (p'_2 + p''_2) = p_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha}{\sqrt{M'}} t\right) - \exp\left(-\frac{\alpha}{\sqrt{M''}} t\right) \right].$$

Sur le dispositif expérimental réalisé, une mesure préalable d'effusion de l'hydrogène seul donne $Na^3/l \simeq 3,4.10^{-10}\,m^2$ d'où, pour $l \simeq 0,4$ mm et $N \simeq 2,4.10^8$ pores/mm², $a \simeq 1,9.10^{-5}$ mm. En adoptant une pression de remplissage de 17 000 Pa (ou 127 mm de mercure) on conserve le

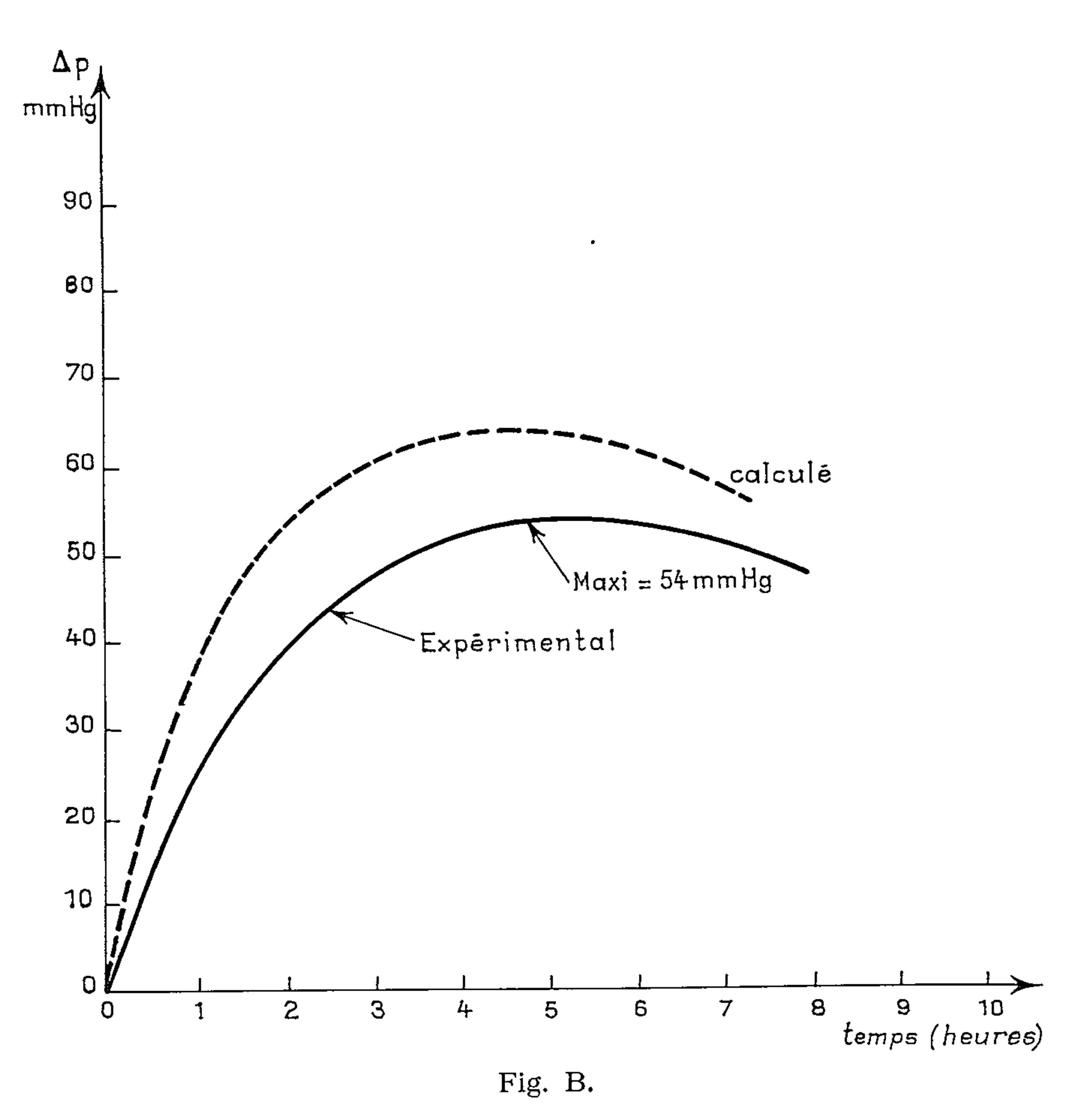


Fig. B.

régime moléculaire dans les pores en gardant la possibilité de mesurer les pressions avec un manomètre à mercure.

La figure donne la comparaison des résultats calculés avec $V_1 = V_2 = 22,1$ lit., surface poreuse $= 1$ cm². Le phénomène est atténué par la lenteur de diffusion du gaz effusé mais reste significatif puisque le Δp mesuré atteint 54 mm de mercure. Il correspond à la mise en évidence de 3,25 % de l'énergie utilisable de diffusion.

4. L'énergie utilisable d'un volume V_1 de gaz G en présence de l'atmosphère pourrait théoriquement être recueillie dans la cascade de recti-

fication du paragraphe 2 limitée à sa moitié ascendante. La cascade reçoit au sommet G, à la base l'air ambiant et refoule à la base de l'air très légèrement enrichi en G. Elle recueille donc l'énergie utilisable de G soit

$$E = [U - JT_a S + p_G V]_2^1,$$

p_G étant la pression partielle de G dans l'atmosphère et en outre l'énergie de détente des gaz autres que G qui sont, à l'échappement, ramenés à une pression légèrement inférieure à $(p_a - p_G)$. Un calcul simple montre que ce travail de détente vaut $(p_a - p_G)\, V_1$ et correspond par conséquent à l'envahissement de V_1 par les gaz autres que G.

5. On tire de ce qui précède les conclusions suivantes :

5.1. L'énergie utilisable de diffusion pourrait théoriquement être recueillie dans une cascade de rectification basée sur les phénomènes de centrifugation.

5.2. Une fraction de l'ordre de 3,25 % de cette énergie utilisable a été expérimentalement mise en évidence.

5.3. L'énergie utilisable, vis-à-vis de l'atmosphère, d'un gaz G s'exprime par la formule classique dans laquelle on substitue à la pression p_a de l'atmosphère la pression partielle p_G de ce gaz dans l'atmosphère, soit

$$E = [U - JT_a S + p_G V]_2^1,$$

l'état 2 correspondant à la pression p_G.

5.4. L'énergie utilisable, vis-à-vis de l'atmosphère, d'un volume V contenant un gaz G est la somme de E tel que défini en 5.3 et de l'énergie d'envahissement de V par les autres gaz de l'atmosphère, soit $(p_a - p_G)\, V$.

(*) Séance du 9 août 1965.

[1] R. Marchal, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3018.

[2] R. Marchal, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 392.

(*S.N.E.C.M.A., Direction Scientifique, 22, quai Galliéni, Suresnes, Seine.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Influence des gaz étrangers sur l'absorption totale par le gaz carbonique d'un rayonnement infrarouge.* Note (*) de M. **Louis Charpenet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Au cours de la mise au point d'une méthode de microanalyse utilisant un analyseur de gaz carbonique infrarouge à rayonnement non dispersif [(1), (2), (3)], nous avons constaté que l'absorption était différente pour deux mélanges gazeux, CO_2/N_2 et CO_2/O_2, à la même pression et à la même concentration en volume de CO_2. Il en va également dans les mêmes conditions pour d'autres mélanges CO_2/He, CO_2/H_2, CO_2/Ar.

Nous avons alors construit les courbes de réponse de l'analyseur pour ces mélanges et pour des concentrations de CO_2 en volume allant de 0 à 5 %.

Nous avons réalisé un montage expérimental (*fig.* 1) assurant des mélanges d'égale concentration dans les mêmes conditions de pression et d'état hygrométrique; les courbes que nous avons obtenues, sont représentées sur la figure 2 et nous constatons que l'ordre des gaz étrangers provoquant des effets croissants sur l'absorption est le suivant : argon, hélium, oxygène, azote, hydrogène.

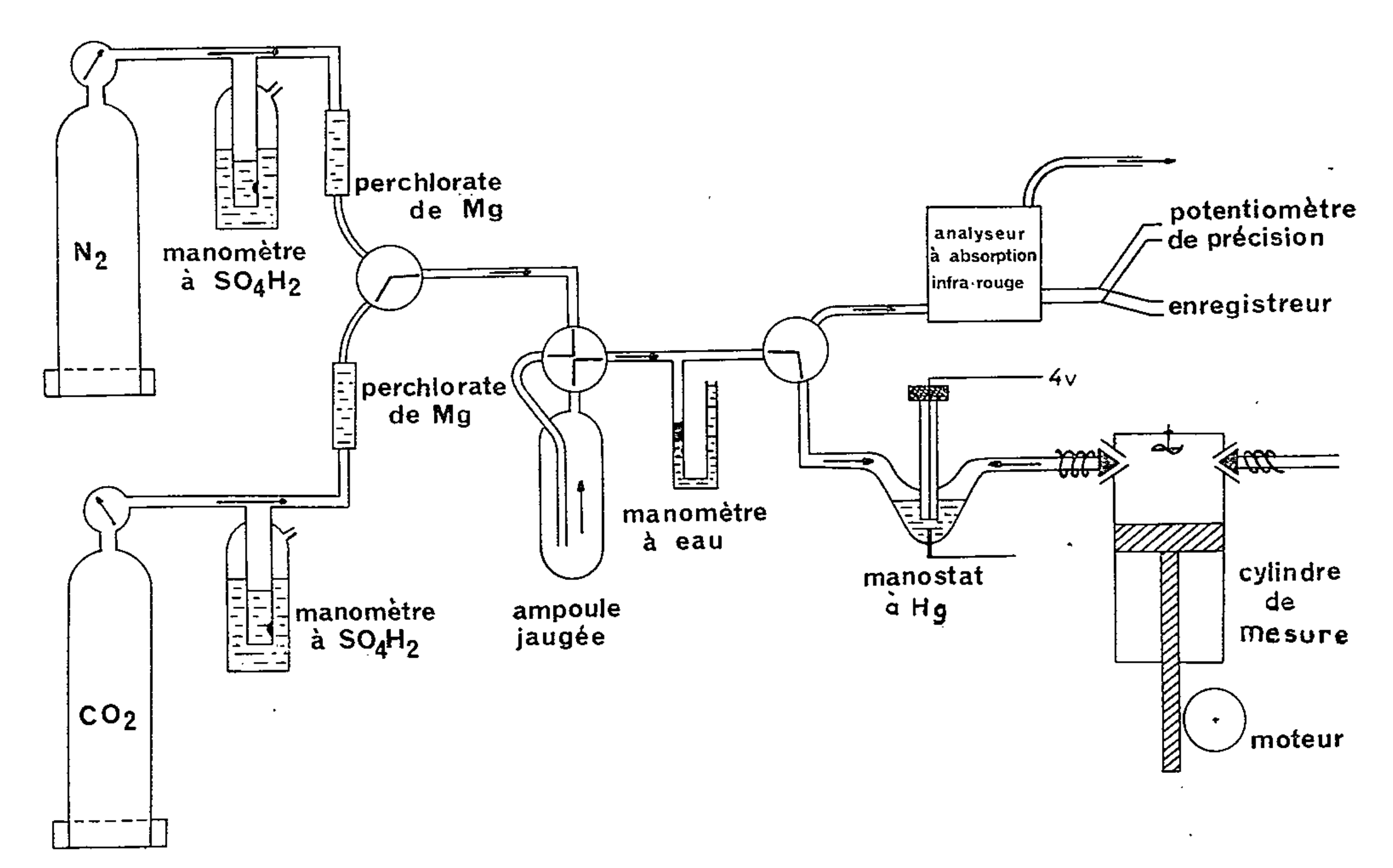


Fig. 1. — Dispositif de préparation des mélanges gazeux.

Explication du phénomène et calcul des diamètres de collision optique. — Ces faits sont connus des physiciens et des spectroscopistes : Angström (4) fut le premier à les signaler et Hertz (5) montra que l'hydrogène et l'air avaient des effets différents sur l'absorption du gaz carbonique.

Ils s'expliquent par un élargissement des bandes d'absorption [(6), (7)] et, également par la théorie de Lorentz, qui exprime la transmission pour un échantillon gazeux absorbant au moyen de la relation suivante :

$$T = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{nl \Sigma_i \left(\frac{a_i \left(\frac{1}{\tau}\right)}{4\pi^2(\gamma - \gamma_i)^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} \right)} f(\gamma, \gamma_0)\, d\gamma,$$

A et a_i, constantes;
n, nombre de molécules du gaz absorbant par unité de volume;
l, longueur de la cellule d'absorption;
τ, temps moyen entre les collisions;
γ_i, fréquence d'absorption maximale.

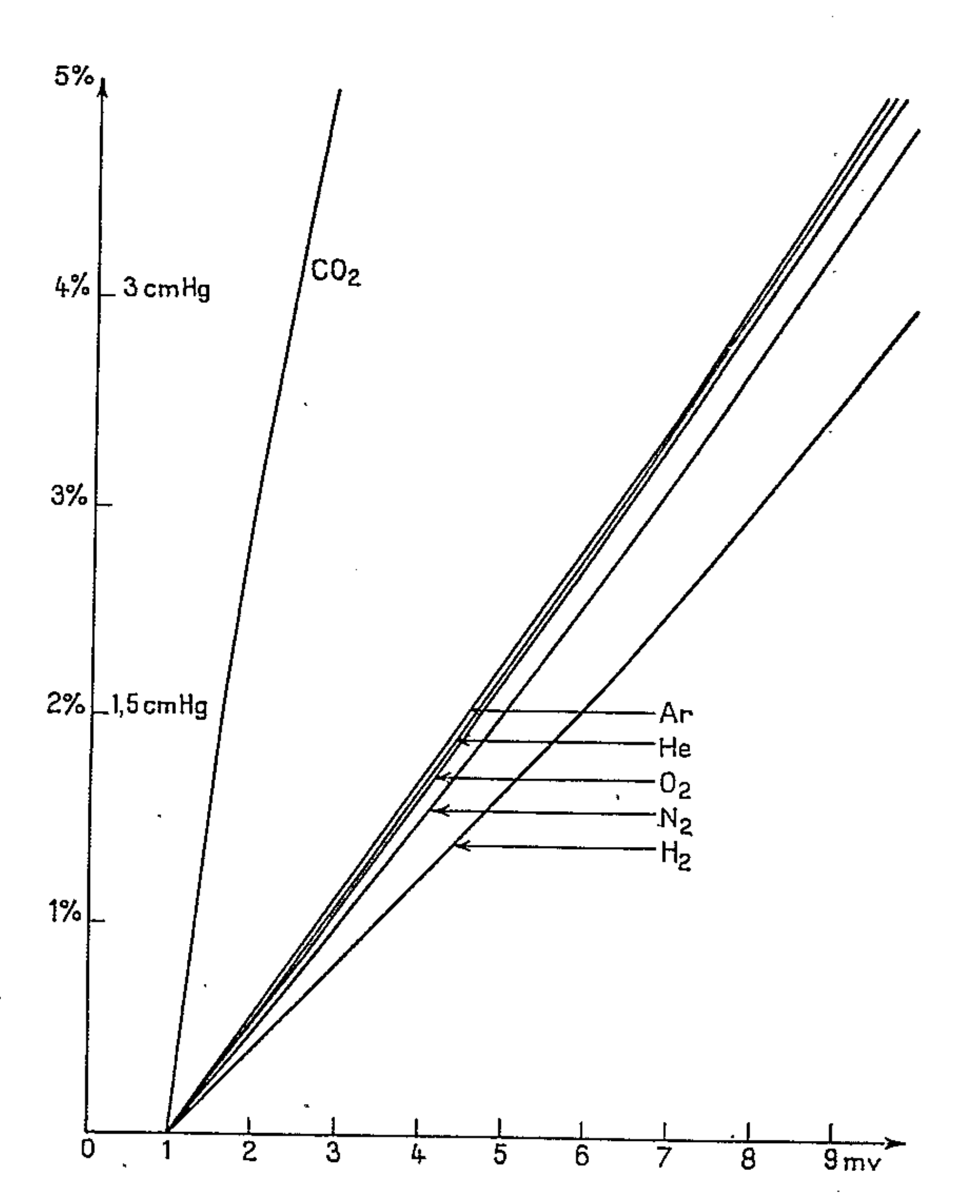


Fig. 2. — Courbes de réponse de l'analyseur obtenues avec la cellule de 5 cm pour du CO_2 pur et des mélanges CO_2/Ar, CO_2/He, CO_2/O_2, CO/N_2 et CO_2/H_2.

Si le nombre de molécules de gaz absorbant, la longueur d'onde et les caractéristiques de l'analyseur restent constants, lorsque nous ajoutons un gaz étranger, le seul paramètre qui varie est le temps moyen entre les collisions et, de ce fait, l'absorption.

La première courbe de gauche de la figure 2 est obtenue en remplissant la cellule d'analyse, préalablement vidée, de gaz carbonique pur à des pressions partielles correspondant aux mélanges précédemment obtenus à la pression atmosphérique et à diverses concentrations.

Ceci montre que l'augmentation de l'absorption due aux gaz étrangers est très importante.

Il est possible de calculer indirectement le rapport des diamètres de collision optique pour les divers mélanges étudiés.

Pour cela, nous équipons l'analyseur successivement de deux cellules d'analyse : une cellule courte de 2,5 cm et une cellule longue de 5 cm. Nous réglons, dans ces deux cas, le zéro de l'analyseur et le gain de l'amplificateur de manière à obtenir la même absorption lorsque nous plaçons

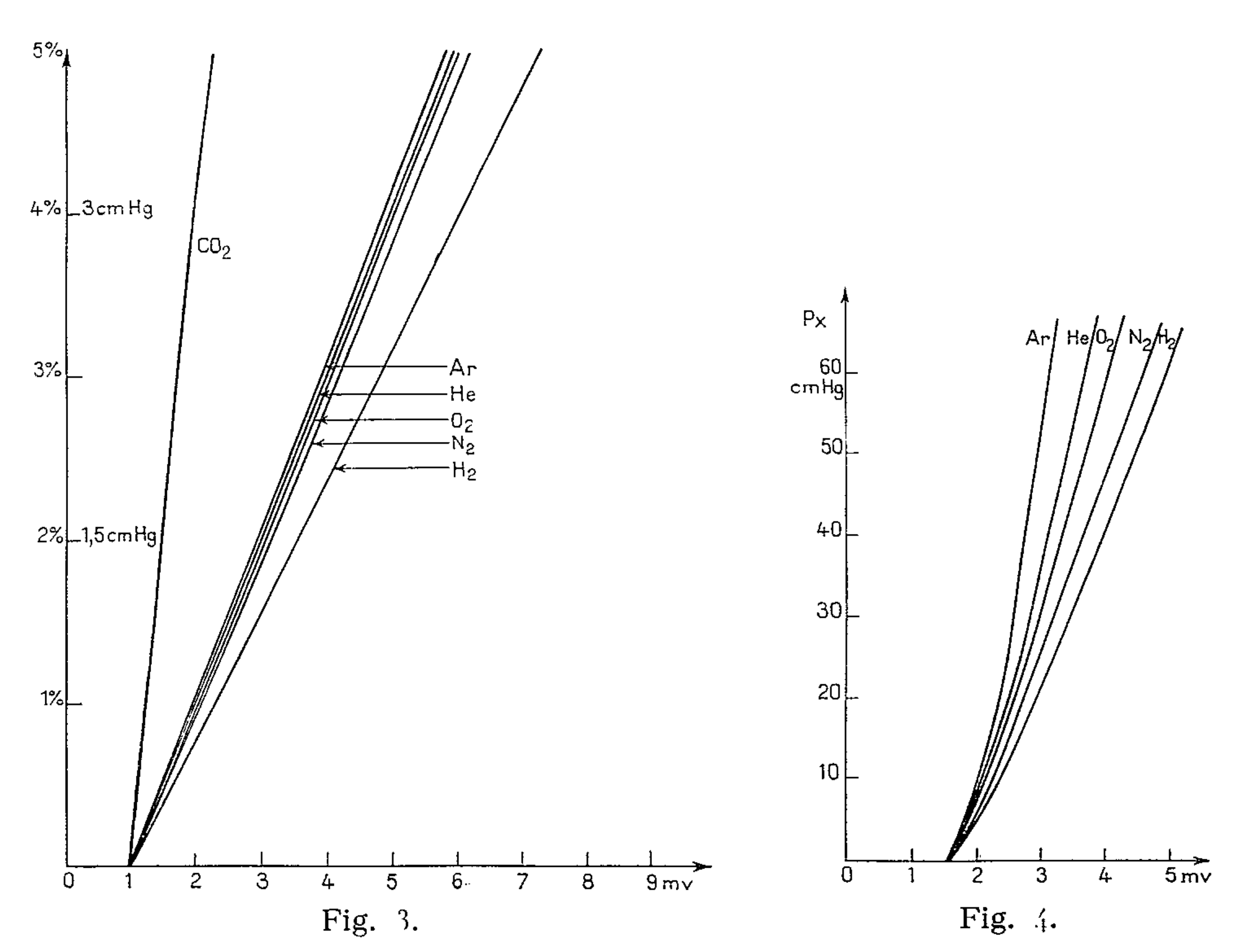


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Courbes de réponse de l'analyseur obtenues avec la cellule de 2,5 cm pour du CO_2 pur et des mélanges CO_2/Ar, CO_2/He, CO_2/O_2, CO_2/N_2 et CO_2/H_2.

Fig. 4. — Courbes de réponse de l'analyseur obtenues avec la cellule de 5 cm pour des mélanges CO_2/Ar, CO_2/He, CO_2/O_2, CO_2/N_2 et CO_2/H_2 à des pressions partielles Px croissantes.

un même filtre sur le chemin optique (côté analyse), les cellules d'analyse étant parcourues par un gaz inerte. Si dans la cellule courte de longueur l_1, nous introduisons du gaz carbonique pur à la pression p_1, puis dans la plus grande cellule de longueur l_2 le même gaz à la pression p_2 de façon que

$$p_1 l_1 = p_2 l_2,$$

nous constatons que l'absorption est différente (*fig.* 3). Ceci tient au fait que le changement de pression a modifié le temps moyen entre les collisions. Pour obtenir la même absorption il faut ajouter un gaz étranger à la pression Px. Nous pouvons alors écrire l'équation suivante, déduite

de la théorie cinétique des gaz [(8), (9)] et qui exprime le rapport des diamètres de collision optique pour les mélanges de gaz considérés :

$$\frac{\text{DAA}}{\text{DAX}} = \left(\frac{\text{P}x}{p_1 - p_2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\text{MA} + \text{M}x}{2\text{M}x}\right)^{\frac{1}{4}},$$

DAA est la distance entre les centres de deux molécules absorbantes;

DAX est la distance entre les centres d'une molécule absorbante A et d'une molécule non absorbante X. C'est la somme des rayons de collision optique de chacune des molécules;

MA et Mx sont les masses moléculaires du gaz absorbant et du gaz non absorbant.

Dans la cellule longue, nous avons introduit d'abord du gaz carbonique pur sous une pression partielle de 1,5 cm de mercure puis des gaz étrangers : A, He, O_2, N_2, He à des pressions croissantes et noté les élongations correspondantes au potentiomètre. Ainsi nous avons tracé les courbes de la figure 4. Nous déduisons ensuite les valeurs du rapport des diamètres de collision optique (tableau I).

TABLEAU I.

	A.	He.	O_2.	N_2.	H_2.
$\frac{\text{DAA}}{\text{DAX}}$	2,12	2,97	1,94	1,84	3,02

Ces valeurs sont plus élevées que celles trouvées par Goggeshall et L. Saier pour les bandes de 4,3 et 14,8 μ; de même les effets d'accroissement d'absorption pour l'hydrogène et l'hélium sont inverses de ceux trouvés par ces mêmes auteurs; par contre, les effets relatifs de N_2 et de O_2 sont identiques à ceux relevés pour la bande de 14,8 μ.

Signalons que les fenêtres des cellules d'analyse sont un fluorure de calcium, ce qui limite cette expérimentation en rayonnement total vers 10 μ.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) J. F. BASTARD, *Étude du dosage de faibles quantités de carbone et d'oxygène dans les métaux par la méthode infrarouge* (*Mémoire de Thèse d'Ingénieur du C. N. A. M.*, juin 1964).

(2) Analyseur infrarouge O.N.E.R.A. 80.

(3) L. CHARPENET, *Analyseur automatique de carbone dans les fontes et les aciers* (Réf. *Flamme et Thermique*, n° 153, septembre 1961).

(4) L. ANGSTRÖM, *Arkiv Mat. Astron. Fysik.*, 30, 1908.

(5) G. HERTZ, *Verk. d. d. Phys. Ges.*, 13, 1911, p. 617.

(6) JOSETTE VINCENT, *Cah. Phys.*, n° 73, 1956, p. 28-31.

(7) MAX WIMMER, *Ann. Phys.*, 1926, p. 1091-1112.

(8) C. CROSS et F. DANIELS, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934.

(9) D. COGGESHALL et L. SAIER, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947.

(*Laboratoire de Thermique, Conservatoire National des Arts et Métiers,* 292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude en phase gazeuse des perturbations du spectre infrarouge de l'éther méthylique par association avec les halogénures d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Jacques Le Calvé**, **Pierre Grange** et **Jean Lascombe**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouges de mélanges gazeux d'éther méthylique et de fluorure ou de chlorure d'hydrogène sont étudiés. Les perturbations des vibrations de valence ν(COC), de déformation δ(COC) et de valence ν(CH) sont mises en évidence et discutées.

Les complexes, formés en phase gazeuse entre le fluorure ou le chlorure d'hydrogène et l'éther méthylique, ont fait l'objet d'études récentes par spectroscopie infrarouge, mais celles-ci ne portent que sur les vibrations caractéristiques des molécules HF ou HCl associées [(1), (2)]. L'objet de ce travail est de montrer l'influence de la complexation sur le spectre de l'éther. Nous examinerons successivement les effets observés sur les vibrations de valence et de déformation du squelette COC et sur les vibrations de valence ν(CH).

Rappelons, que, pour l'éther méthylique gazeux, la bande de valence symétrique ν_s(COC) a une fréquence de 930 cm^{-1} et que les vibrations de valence antisymétrique ν_a(COC) et de balancement $r(CH_3)$ de classe B_1 couplées se traduisent par deux absorptions infrarouges à 1178 et 1103 cm^{-1} (3). La figure 1 montre les modifications de ces trois bandes, par formation de complexe 1-1 avec le gaz chlorhydrique; l'enthalpie libre d'association est faible (4), de sorte qu'un gros excès d'acide et un abaissement de température sont nécessaires pour faire disparaître les bandes de l'éther libre au profit de celles du complexe. On remarque que ces dernières ont des demi-largeurs plus faibles et qu'elles semblent posséder un reste de structure de vibration-rotation. La vibration ν_s(COC) est abaissée de 20 cm^{-1}; les deux autres bandes le sont chacune de 10 cm^{-1}, ce qui confirme l'hypothèse d'un couplage important des mouvements ν_a(COC) et $r(CH_3)$, ce dernier étant probablement peu perturbé par formation de liaison hydrogène. A l'état liquide, pour le complexe $(CH_3)_2O\ldots HCl$, Vidale et Taylor ont observé par spectroscopie Raman, pour les bandes à 1100 et 900 cm^{-1}, des abaissements de fréquences de 18 et de 34 cm^{-1} (5); ces perturbations, plus fortes qu'à l'état gazeux, suggèrent une influence notable de l'état physique sur les liaisons hydrogène. Les auteurs mettent en outre en évidence des complexes 1 - *n* qu'on n'observe pas en phase gazeuse (4).

Pour des mélanges d'éther méthylique et d'acide fluorhydrique, les spectres que nous avons enregistrés présentent beaucoup d'analogie entre 1300 et 850 cm^{-1} avec ceux de l'éther en présence de gaz chlorhydrique. Toutefois, la constante d'association est beaucoup plus élevée de

sorte qu'à température ordinaire, pour des pressions partielles de chaque constituant de quelques centimètres, le taux d'éther associé est déjà très important [(1), (2)]. En outre, les bandes du complexe ne présentent plus de structure rotationnelle. La superposition des absorptions des divers complexes 1-1 et 1-*n*, qui se forment avec le fluorure d'hydrogène, même à l'état gazeux (2), explique probablement cette différence. Enfin, sans doute pour la même raison, l'abaissement de la fréquence ν_s(COC) varie de 20 à 30 cm^{-1} quand on passe d'un mélange, où les pressions partielles

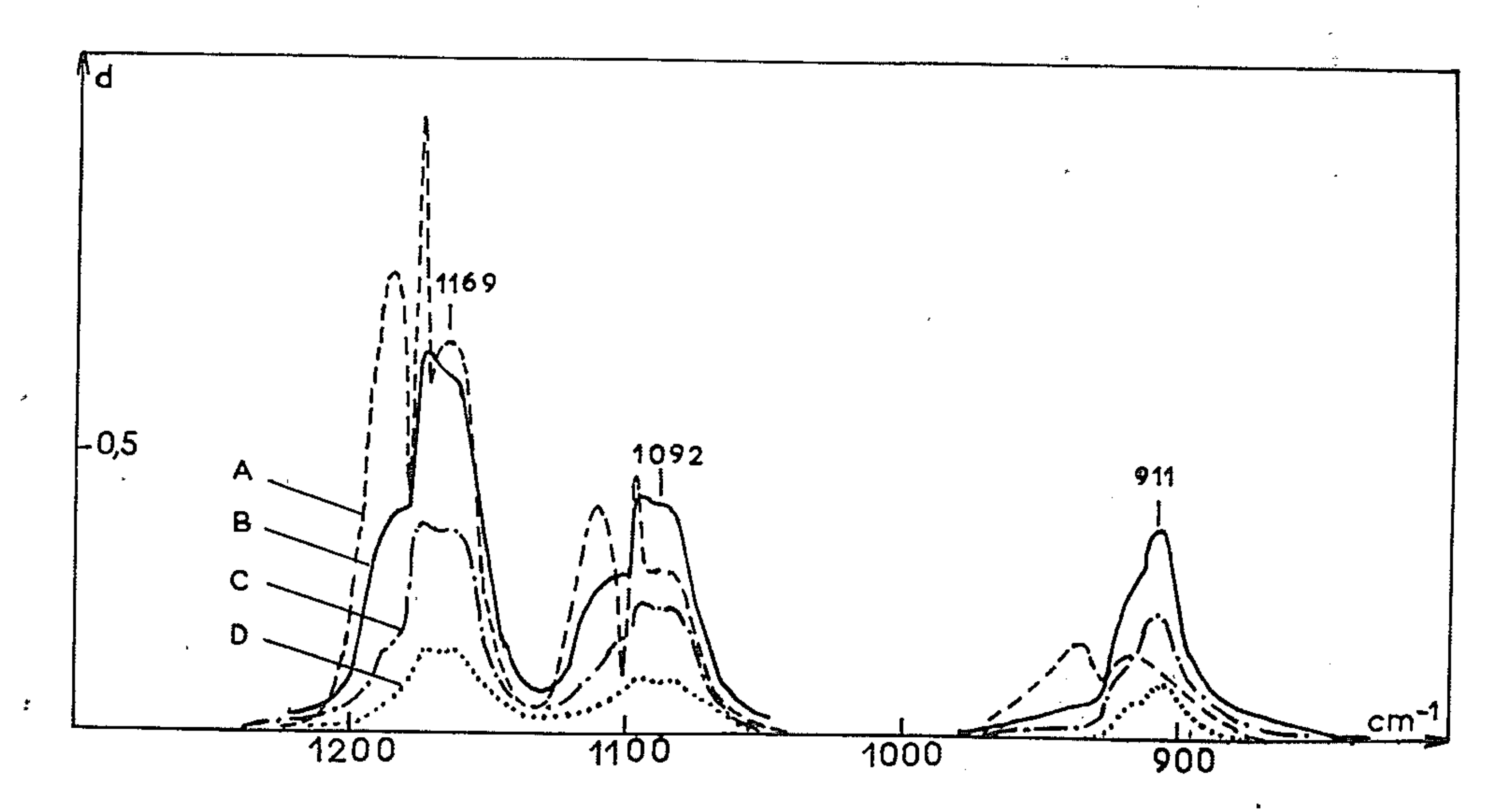


Fig. 1. — Spectres infrarouges à l'état gazeux de l'éther méthylique et d'un mélange $(CH_3)_2O$ + HCl à diverses températures : région des vibrations de valence ν(COC).

A. Éther pur à — 20°C. Pression 4 cm de mercure mesurée à température ordinaire.
B, C, D. Mélanges $(CH_3)_2O$ + HCl à — 5° — 15°, — 25°C.

Dans ces mélanges, les pressions partielles initiales d'éther et d'acide étaient respectivement de 4 et 270 cm de mercure. Par refroidissement, le complexe se condense en partie sur les parois de la cuve de sorte que sa concentration n'augmente pas en valeur absolue comme on l'attendrait.

Cuve de 5 cm à faces de NaCl. Spectromètre Perkin Elmer, modèle 421.

de chaque constituant sont de quelques centimètres, à un autre dix fois plus riche en gaz fluorhydrique. Pour les bandes à 1178 et 1103 cm^{-1}, ce n'est que dans ce dernier mélange qu'on peut mesurer avec précision les abaissements de fréquences qui sont respectivement de 5 et 15 cm^{-1}. Rappelons à titre de comparaison, que pour l'éther éthylique ou le tétrahydrofuranne en présence d'acide fluorhydrique à l'état liquide, Adams et Katz ont observé des abaissements de fréquence d'une trentaine de cm^{-1} sur les vibrations mettant surtout en jeu les mouvements de valence ν(COC) (6).

Soulignons que les perturbations des fréquences de valence ν(COC) sont du même ordre de grandeur, que la complexation se fasse avec le

fluorure ou le chlorure d'hydrogène. La force de la liaison hydrogène est pourtant probablement très différente comme le suggèrent les taux d'association. Il n'y aurait donc pas de relation simple entre le déplacement des bandes ν (COC) et l'enthalpie de complexation.

La bande de déformation δ(COC) de l'éther méthylique gazeux apparaît dans le spectre infrarouge vers 415 cm^{-1} ([3]). La figure 2 A permet de comparer dans cette région les spectres de l'éther libre et d'un mélange d'éther et d'acide fluorhydrique. Outre les raies de rotation de la molécule HF libre et la bande intense à 560 cm^{-1} due à une vibration δ(FH) associé des polymères $(FH)_n \ldots O(CH_3)_2$ ([2]), on observe une absorption vers 440 cm^{-1}, qui peut être attribuée aux vibrations δ(COC) associé. La fréquence δ(COC) augmenterait donc par formation de liaison hydro-

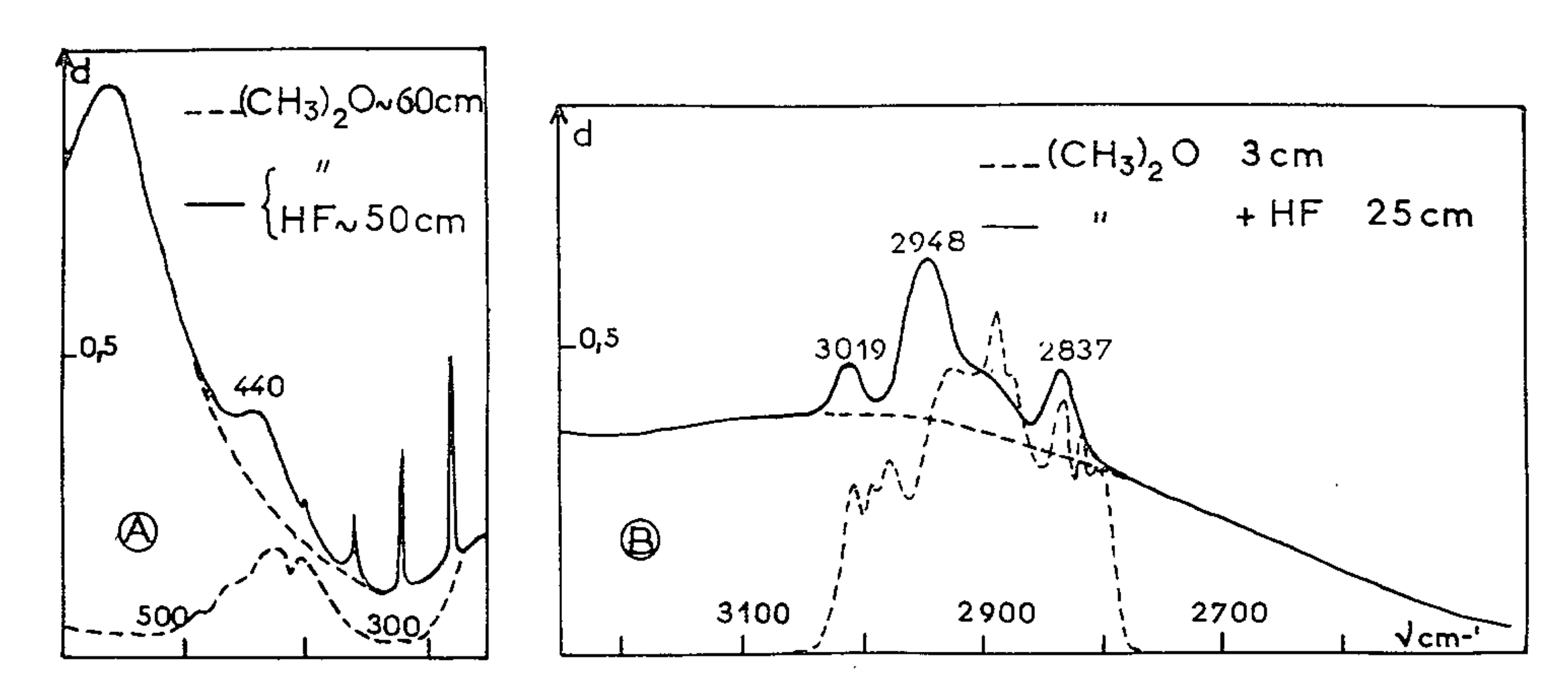


Fig. 2. — Spectres infrarouges à l'état gazeux de l'éther méthylique et de mélange $(CH_3)_2O + HF$ à température ordinaire : Région des vibrations de déformation δ(COC) (A) et de valence ν(CH) (B).

Cuve de 5 cm à faces de polythène (A) ou AgCl (B). Les pressions sont exprimées en centimètres de mercure. Spectromètre Perkin Elmer, modèle 521.

gène. Cependant, ce phénomène n'a pas été mis en évidence par Vidale et Taylor pour le complexe $(CH_3)_2O \ldots HCl$ à l'état liquide ([5]). Nous n'avons pu mesurer la fréquence δ(COC) de ce complexe à l'état gazeux, le taux d'association étant trop faible et la bande trop peu intense.

Dans la région de 3 000 cm^{-1}, le spectre de l'éther méthylique présente un massif d'absorption complexe, dans lequel les deux bandes de structure PQR à 2 817 et 2 998 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations de valence $\nu_s(CH_3)$ et $\nu'_s(CH_3)$; l'absorption centrale vers 2 900 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu_a(CH_3)$ à 2 916 cm^{-1} et aux harmoniques $2\delta(CH_3)$ ([3]) (*fig.* 2 B). En présence d'une quantité d'acide fluorhydrique telle que tout l'éther soit complexé, on observe, se détachant sur une large bande due aux vibrations ν(FH) associé des polymères $(FH)_n \ldots O(CH_3)_2$ ([2]), un massif à trois maximums qu'on peut attribuer aux trois vibrations de valence ν(CH). On remarque que la complexation

entraîne une nette diminution d'intensité et une élévation des fréquences ν(CH) de 20 à 30 cm^{-1}. Ces résultats sont à rapprocher des premières observations de Freymann et Szobel sur l'harmonique 4ν(CH) du complexe $(CH_3)_2O\ldots HCl$ (7). Ils sont analogues à ceux que nous avons mis en évidence par l'étude de la complexation du fluorure de bore avec l'éther méthylique (8) et corroborent l'hypothèse d'une influence des doublets de l'oxygène sur les groupements CH_3 de l'éther libre; cet effet disparaîtrait lors de la complexation avec un accepteur d'électron [(7), (8), (9)].

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) J. E. Bertie et D. J. Millen, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 497 et 514; J. Arnold et D. J. Millen, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 503 et 510.
(2) J. Le Calvé, P. Grange et J. Lascombe, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6065.
(3) J. P. Perchard, M. T. Forel et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 632; Y. Kanazawa et K. Nukada, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35, 1962, p. 612.
(4) J. Shidei, *Mon. Coll. Sc. Univ. Kyoto*, 9 A, 1952, p. 97.
(5) G. L. Vidale et R. C. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 294.
(6) R. M. Adams et J. J. Katz, *J. Mol. Spectr.*, 1, 1957, p. 306.
(7) M. et R. Freymann, *Cahiers de Physique*, 14, 1943, p. 49; L. Szobel, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 315.
(8) E. et M. Taillandier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1522; J. Lascombe, J. Le Calvé et M. T. Forel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 564.
(9) J. P. Perchard, M. T. Forel et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 650.

(*Laboratoire de Spectroscopie infrarouge,
Département de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

EFFET RAMAN. — *Enregistrement instantané des spectres Raman au moyen de tubes photoélectriques intensificateurs d'images.* Note (*) de MM. **Michel Delhaye** et **Michel Bridoux**, présentée par M. Jean Lecomte.

Après une présentation rapide des différentes sources de lumière excitatrice, utilisables en spectrographie Raman, les auteurs comparent les qualités des récepteurs photoélectriques et photographiques. Cette comparaison démontre l'intérêt des intensificateurs d'images pour l'enregistrement simultané d'un grand nombre d'éléments spectraux. Les auteurs présentent ensuite quelques exemples de spectres Raman obtenus par photographie instantanée.

Depuis une dizaine d'années, certains laboratoires de spectrographie Raman se sont efforcés de réaliser des sources de lumière excitatrice autres que la lampe à vapeur de mercure. Les travaux de ces laboratoires ont abouti au développement de lampes à hélium, métaux alcalins, cadmium, thallium et autres métaux [(1) à (6)] qui présentent un intérêt évident pour l'excitation des spectres de composés colorés ou photosensibles.

Les nombreuses radiations excitatrices, offertes par ces lampes, se trouvent maintenant complétées par un nombre sans cesse croissant de radiations stimulées fournies par les lasers [(7), (8), (9)] dont les plus courants sont actuellement les lasers à rubis, à argon ionisé, à hélium-néon.

Étant donné ce grand choix de radiations excitatrices disponibles actuellement, il nous a paru utile d'examiner les récepteurs de lumière dans un domaine de longueur d'onde compris entre 4 000 et 9 000 Å.

Pour satisfaire une des préoccupations de notre laboratoire, l'étude des modifications rapides de structures moléculaires au cours de réactions chimiques, nous nous préoccupons de *l'enregistrement simultané de tous les éléments* de spectre, méthode plus riche en information que le *balayage successif* de ces éléments par un monochromateur. La comparaison portera donc sur les récepteurs à couches photoémissives et les récepteurs photographiques.

1. *Étude comparative des récepteurs photoélectriques et photographiques.* — Nous avons reporté sur les figures 1 et 2 les rendements quantiques des meilleures photocathodes utilisables dans le spectre visible et le proche infrarouge. Nous y avons ajouté les rendements quantiques « estimés » pour les meilleures émulsions photographiques et schématisé les positions des différentes raies excitatrices utilisées et les sources de lumière correspondantes. Il est aisé de constater que, quel que soit le domaine de longueur d'onde envisagé, le récepteur photoélectrique présente toujours un rendement supérieur à l'émulsion photographique. La photocathode trialcaline S 20 semble constituer actuellement la couche photoémissive la plus sensible dans le domaine 4 000-7 000 Å. Cette photocathode se caractérise par une émission d'obscurité remarquablement faible, puisque le courant d'obscurité équivaut à un éclairement énergétique à 4 000 Å de

l'ordre de 10^{-14} W/cm² à 25°C. Au-delà de 7 000 Å, il devient nécessaire d'utiliser la photocathode S 1. Son émission d'obscurité élevée (E_e à 8 000 Å de l'ordre de 10^{-10} W/cm² à 25°C) peut être rendue négligeable, soit par un fonctionnement en impulsion qui améliore le rapport signal/bruit, soit par le refroidissement de la photocathode dans le cas de mesures continues.

Ces considérations montrent qu'il est intéressant de chercher à remplacer le récepteur photographique classique (couramment utilisé pour l'enregistrement simultané de tous les éléments de spectre) par une couche

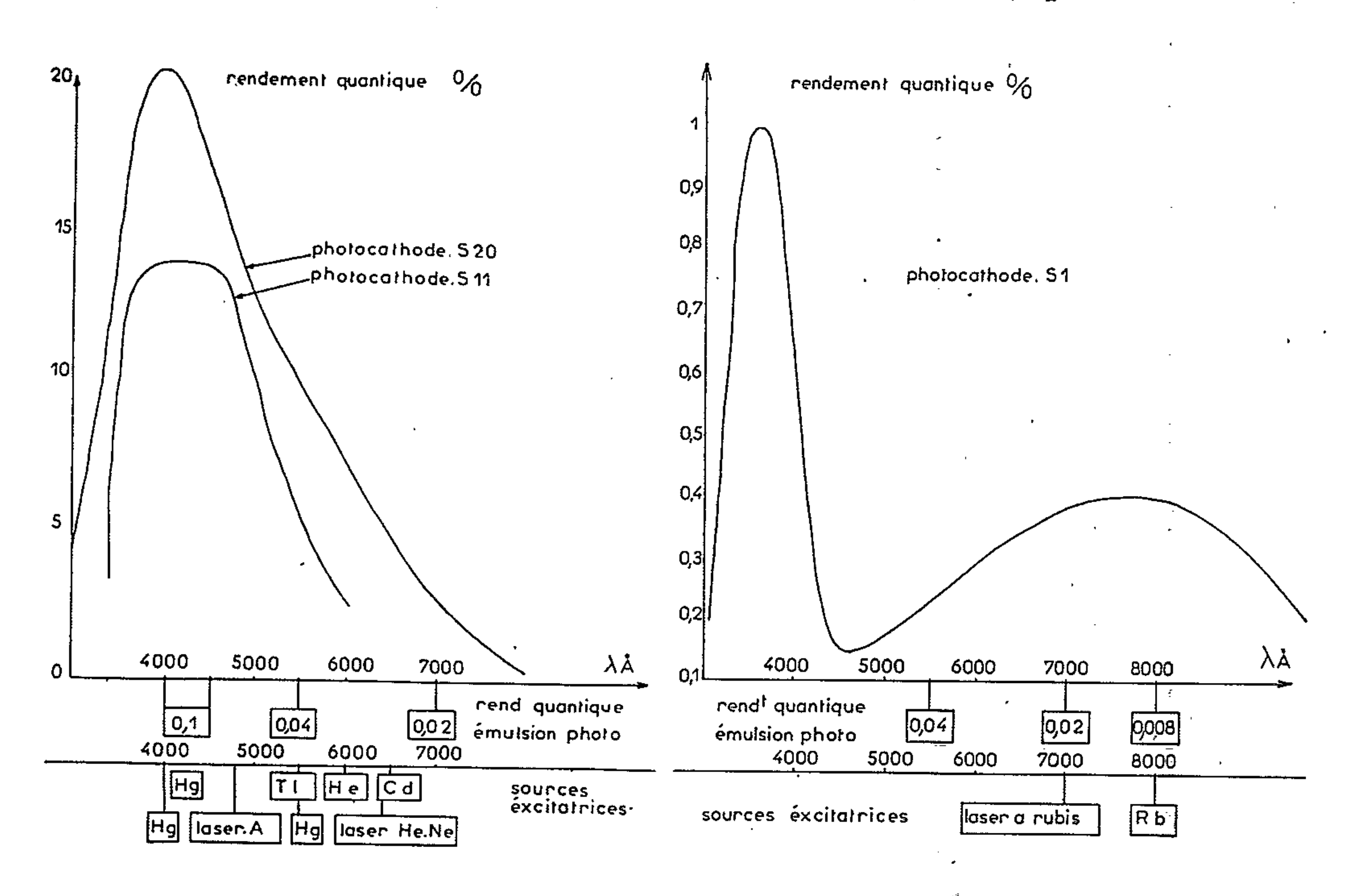


Fig. 1. Fig. 2.

photoémissive, dont le rendement quantique apparaît toujours élevé. C'est ce que nous avons tenté de réaliser dans une première étude grâce à des tubes amplificateurs de brillance [(10), (11)]. Le gain de ces tubes s'avère trop faible pour tirer parti de l'information existant au niveau de la photocathode, aussi avons-nous étudié depuis, des dispositifs capables de déceler chacun des électrons extraits de la couche photoémissive.

2. *Enregistrement simultané d'un grand nombre d'éléments spectraux au moyen de tubes intensificateurs d'images.* — Cette méthode consiste à focaliser le spectre à analyser sur la photocathode d'un tube intensificateur; la couche photoémissive transforme ce spectre en une image électronique, dont chaque photoélectron est accéléré et repris par une série de dynodes multiplicatrices. Le faisceau électronique résultant se trouve focalisé sur un écran fluorescent, qui reproduit une image plus intense que l'image

initiale. L'écran peut être photographié au moyen d'un système optique à grande ouverture. Le récepteur final est momentanément un récepteur photographique, mais il faut remarquer qu'un intensificateur d'images à gain photonique suffisamment élevé, associé à une plaque photographique de sensibilité convenable, constituera un récepteur de rendement quantique égal au rendement quantique de sa photocathode. Ceci se réalise si chaque électron, quittant la photocathode, produit sur l'écran fluorescent un nombre de photons tel, qu'après transfert sur la plaque photographique, on puisse enregistrer un signal détectable. Cette condition se trouve remplie pour les tubes intensificateurs d'images à dynodes multiplicatrices.

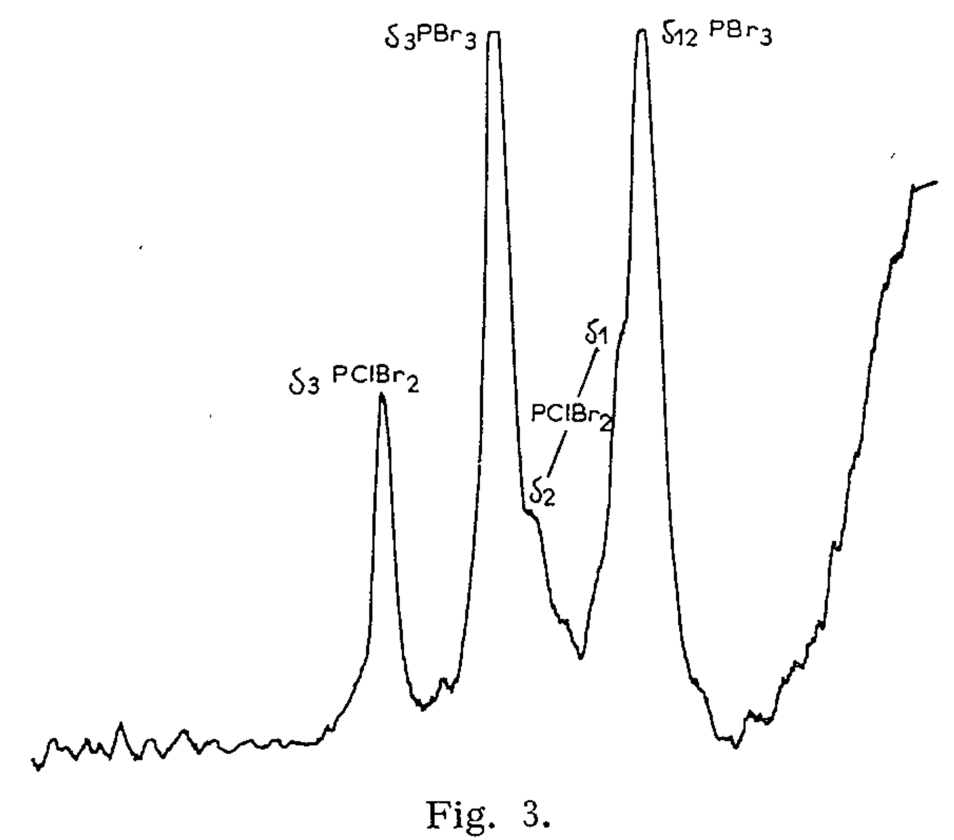


Fig. 3.

Nous disposons actuellement de tubes intensificateurs à photocathodes S 11 et S 20. Nous nous limiterons à quelques résultats obtenus avec un tube à sensibilité spectrale S 11 de la Société 20th Century Electronics ([12]). Ce tube possède un grandissement électrooptique égal à 1, un gain photonique de 45 000. Sa photocathode présente une sensibilité de 47 μA/lm et un courant d'obscurité qui se manifeste par l'émission de 600 scintillations par centimètre carré et par seconde au niveau de l'écran fluorescent.

Nous avons monté ce tube dans le plan focal d'un spectrographe à grande dispersion (25 à 30 cm^{-1}/mm au voisinage de la raie 4 358 Å du mercure) [([11]), ([13])].

Nous pouvons, avec ce montage, enregistrer sur émulsion photographique Kodak Trix X, des spectres Raman moyennement intenses excités par la raie 4 358 Å du mercure en des temps de pose inférieurs à la seconde. Les spectres de CCl_4, d'un mélange de $PSCl_3$ et PCl_3, d'un mélange de $PFBr_2$ et $PFCl_2$ ont pu être obtenus respectivement en 4.10^{-2}, 2.10^{-2} et 10^{-1} s avec une fente d'entrée de 2 cm^{-1} (source excitatrice lampe à vapeur de mercure de 2 kW, sans électrodes, excitée en haute fréquence).

La figure 3 représente l'enregistrement au microphotomètre d'un spectre d'un mélange de chlorobromures de phosphore en cours de réaction chimique. Ce spectre a été photographié en 10^{-2} s. Cette durée d'enregistrement permet aisément de réaliser la cinématographie de la réaction d'échange d'halogènes entre halogénures de phosphore.

Nos travaux se poursuivent par l'étude d'un tube intensificateur d'images à photocathode S 20, qui nous permettra d'étendre cette méthode à l'enregistrement de spectres excités par des radiations de plus grande longueur d'onde.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) H. STAMMREICH, *Spectrochim. Acta*, 8, 1956, p. 41.
(2) H. STAMMREICH et R. FORNERIS, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 775.
(3) M. DELHAYE, *Proc. Coll. Spectr. Inter.*, VI, Amsterdam, 1956; *Spectrochim. Acta*, 9, 1957, p. 485.
(4) N. S. HAM et A. WALSH, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 88.
(5) F. X. POWELL, E. P. LIPPINCOTT et D. STEELE, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 880.
(6) Mme CRUNELLE-CRAS, M. DELHAYE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2823.
(7) S. P. S. PORTO et D. L. WOOD, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 251.
(8) D. COSSART, G. TAIEB, C. TROYANOWSKI, M. CAGNARD et J. L. OTTO, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1127.
(9) M. MIGEON, Communication à la Société Chimique de France, Section de Lille, séance du 24 avril 1964.
(10) M. BRIDOUX, F. WALLART et M. DELHAYE, *Publ. du G. A. M. S.*, 4, 1963, p. 309-318.
(11) M. BRIDOUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5620.
(12) D. L. EMBERSON, A. TODKILL et W. L. WILCOCK, *Advances in Electronics and Electron physics*, 16, 1962, p. 127-138.
(13) M. BRIDOUX, Mme CRUNELLE-CRAS, M. DELHAYE et M. MIGEON, *XXVIIe Congrès du G. A. M. S.*, Paris, juin 1965.

(Service de Chimie minérale,
Laboratoire de Spectroscopie Raman, Faculté des Sciences de Lille,
103, rue Barthélémy-Delespaul, Lille, Nord.)

ÉLECTROLUMINESCENCE. — *Étude de la brillance d'une cellule électroluminescente gazeuse soumise à un champ alternatif. Déphasage tension-onde de brillance.* Note (*) de M. **Jean Hoarau**, transmise par M. Alfred Kastler.

On fait l'étude oscillographique de la brillance émise par la cellule. Il est montré que le déphasage entre la tension appliquée et l'onde de brillance dépend de trois paramètres : pression, tension et fréquence.

Dans des travaux antérieurs [(1), (2)] nous avons étudié la brillance moyenne d'une cellule à décharge gazeuse. Nous étudions ici la brillance en fonction du temps.

Un oscillographe doubles traces permet d'observer en même temps la tension appliquée à la cellule et « l'onde de brillance », c'est-à-dire

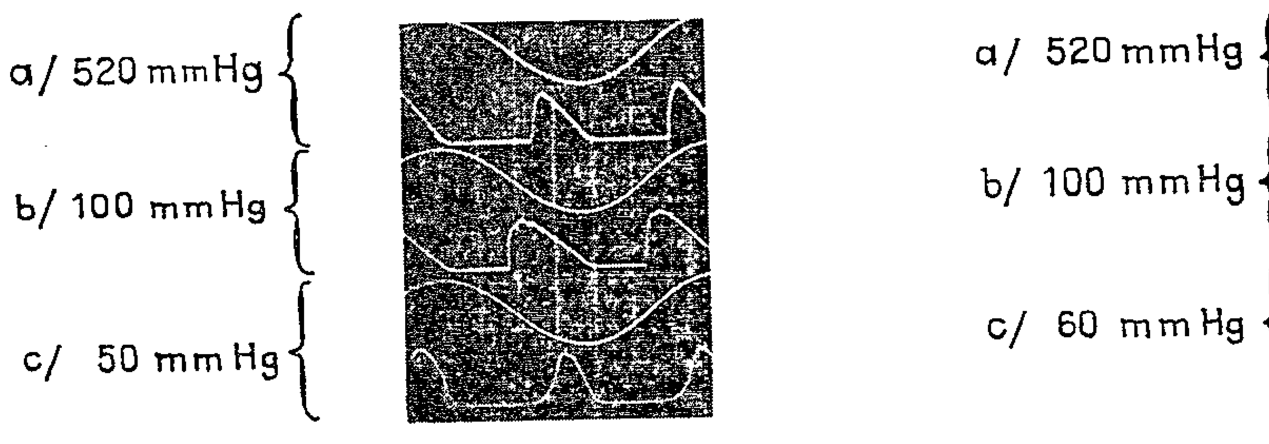


Fig. 1.

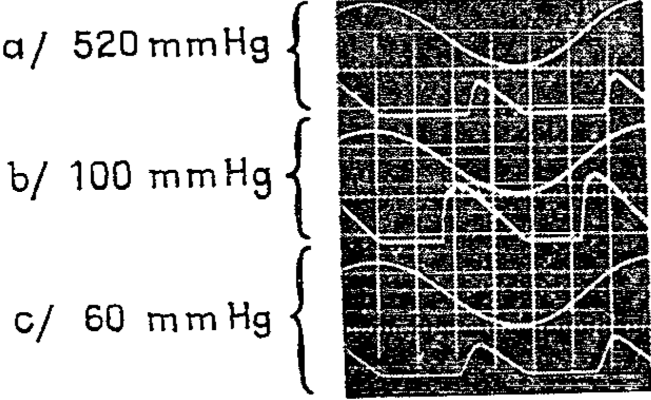


Fig. 2.

la courbe périodique représentant l'intensité lumineuse émise par une cellule en fonction du temps.

Nous utilisons une cellule d'épaisseur d'air 40 μ décrite dans une Note précédente :

1. *Effet de la pression.* — Les valeurs de la pression sont choisies dans un domaine correspondant à une brillance stable (1). Les oscillogrammes des figures 1 et 2 ont été enregistrés pour la même tension appliquée (600 V) et la même fréquence (100 Hz). Sur la figure 1, l'onde de brillance a été ramenée chaque fois à la même hauteur pour mieux suivre le déphasage tandis que dans la figure 2 la même sensibilité de l'oscillographe a été conservée pour les trois ondes de brillance dont l'une sous 100 mm de mercure passe par un maximum d'amplitude (1).

L'observation de ces oscillogrammes montre que :

a. il y a toujours déphasage avant, de la brillance par rapport à la tension, mais ce déphasage passe par un maximum voisin de 80° en même temps que la brillance;

b. l'extinction a toujours lieu au même point, quelle que soit la pression;

c. l'allumage a lieu plus tôt pour 100 mm de mercure que pour 520 et 60 mm de mercure.

2. *Étude du déphasage en fonction de la tension.* — Les figures 3, 4 et 5 représentent les variations de l'amplitude et du déphasage d'ondes de brillance en fonction de la tension pour une pression donnée. La fréquence est de 100 Hz.

a. Le déphasage augmente avec la tension quelle que soit la pression. Une telle variation en fonction de la tension n'a pas été signalée en électroluminescence organique ou minérale peut-être en raison de sa faible importance.

b. L'extinction a toujours lieu au même point, quelle que soit la pression, pour une tension donnée (*fig.* 3 *a*, 4 *a* et 5 *a*).

c. Pour une même tension, c'est sous 100 mm de mercure que l'allumage se produit le plus tôt (*fig.* 3 *a*, 4 *a* et 5 *a*).

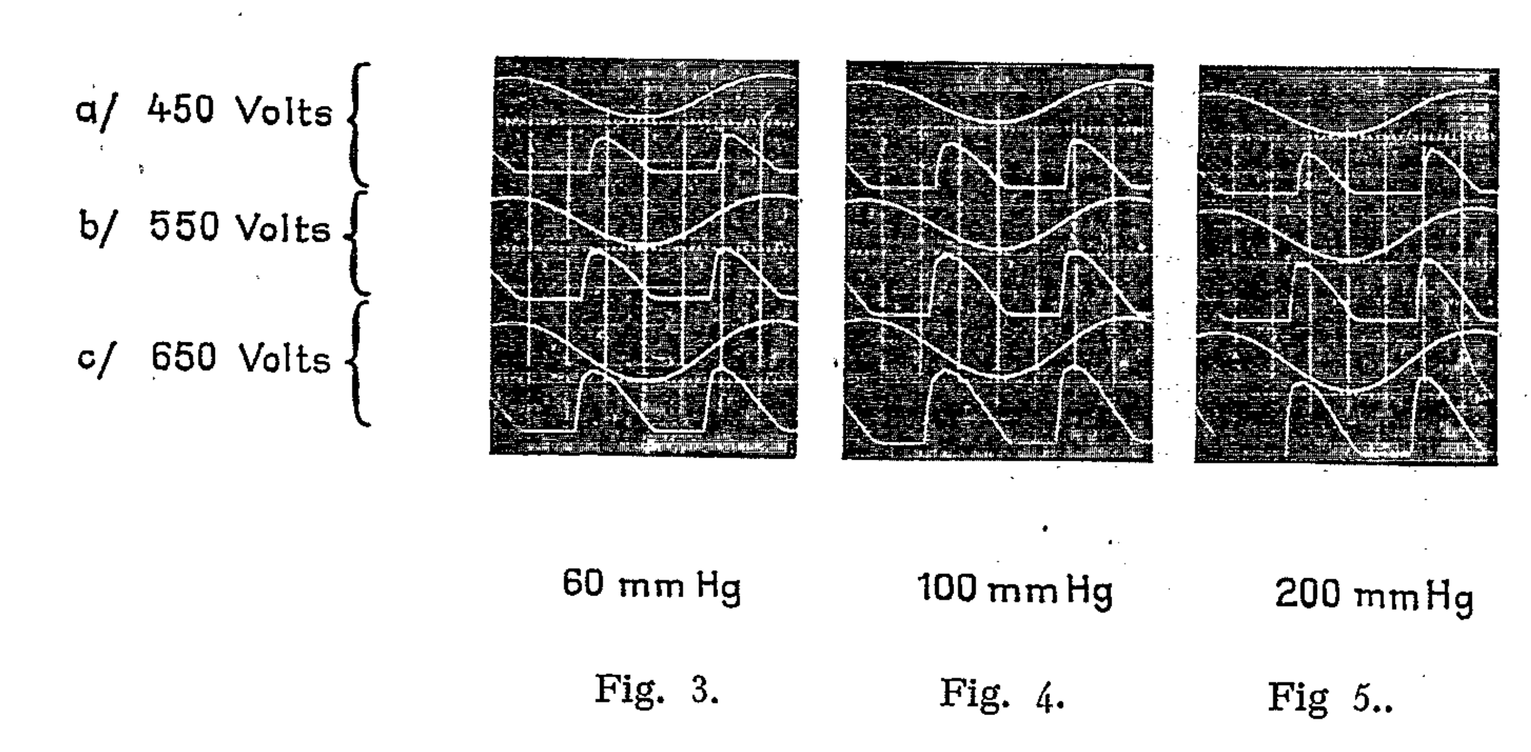


Fig. 3. Fig. 4. Fig 5..

d. La brillance croît avec la tension appliquée, ce qui se traduit par une augmentation de la hauteur et de la largeur de l'onde de brillance (*fig.* 3 *a*, 3 *b* et 3 *c*).

e. Quand la tension augmente, si l'extinction ne se fait que légèrement plus tard, l'allumage a lieu nettement plus tôt (*fig.* 3 *a*, 3 *b* et 3 *c*).

f. La variation relative du déphasage en fonction de la tension est sensiblement la même pour les trois valeurs de pression considérées.

3. *Étude du déphasage en fonction de la fréquence.* — Les figures 6, 7 et 8 représentent les variations du déphasage tension-onde de brillance en fonction de la fréquence, pour une pression donnée. En examinant ces oscillogrammes on voit que :

a. Le déphasage décroît quand la fréquence augmente, ceci, quelle que soit la pression (*fig.* 6 *a*, 6 *b* et 6 *c*).

Le même phénomène a été observé en électroluminescence minérale et organique.

b. L'extinction a toujours lieu au même point quelle que soit la pression pour une fréquence donnée (*fig.* 6 *a*, 7 *a* et 8 *a*).

c. Pour une même fréquence, c'est sous 100 mm de mercure que l'allumage a lieu le plus tôt (*fig.* 6 *a*, 7 *a* et 8 *a*).

d. Quand la fréquence augmente, l'allumage ne se fait que très légèrement plus tôt, tandis qu'il y a un traînage à l'extinction qui prend une allure exponentielle [3].

e. La variation relative du déphasage en fonction de la fréquence est sensiblement la même pour les trois valeurs de pressions considérées.

Comme l'a fait Vouaux [4] en électroluminescence organique, on peut appliquer ici la formule de Destriau [5] donnant le déphasage φ de l'onde de brillance par rapport à la tension

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{\varepsilon\rho\omega}$$

(ε, constante diélectrique du milieu; ρ, résistivité; ω, pulsation). En supposant, en première approximation, que ε et ρ sont indépendants de ω,

a/ 100 Hz

b/ 300 Hz

c/ 500 Hz

60 mm Hg — 100 mm Hg — 200 mm Hg

Fig. 6. — Fig. 7. — Fig. 8.

le calcul de la variation relative de ce déphasage donne, en passant de $\omega_1 = 100$ Hz à $\omega_2 = 500$ Hz :

$$\frac{\operatorname{tg}\varphi_1}{\operatorname{tg}\varphi_2} = \frac{\omega_2}{\omega_1} = 5,$$

l'expérience donne ici, pour ce rapport 4,2, valeur proche de celle prévue.

Remarque. — Le déphasage dépend aussi de l'épaisseur. Le rôle complexe de ce facteur sera étudié dans un prochain article.

En résumé ce travail montre essentiellement que, dans notre domaine d'étude, le déphasage φ :

a. passe par un maximum en même temps que la brillance pour une pression donnée (100 mm de mercure pour une épaisseur d'air de 40 μ) quelles que soient la tension et la fréquence;

b. croît avec la tension quelles que soient la pression et la fréquence;

c. varie en sens inverse de la fréquence quelles que soient la pression et la tension. Ce résultat a été mis en évidence en électroluminescence organique et minérale.

Dans une prochaine Note, nous montrerons comment l'étude simultanée de deux cellules permet de poursuivre ce parallèle.

(*) Séance du 9 août 1965.

(¹) J. Hoarau, R. Ventre et F. Abetino, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1831.
(²) J. Hoarau, R. Ventre et F. Abetino, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1953.
(³) J. Hoarau et F. Abetino, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 646.
(⁴) P. Vouaux, *Thèse Pharmacie*, 1956, série 3, n° 89.
(⁵) G. Destriau, *J. Chim. Phys.*, 34, 1937, p. 462.

(Laboratoire de Physique P. C. B. I., Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Éléments de matrice nucléaires de la transition* $^{42}K\ (2^-) \xrightarrow{\beta} {^{42}Ca}\ (2^+)$. Note de MM. **Stéphane André, Jacques Menet** et **Pierre Depommier**, transmise par M. Louis Néel.

On a déterminé les six éléments de matrice nucléaires de la transition $^{42}K\ (2^-) \xrightarrow{\beta} {^{42}Ca}\ (2^+)$ à partir des mesures de la forme du spectre β, de la corrélation directionnelle β-γ et de la corrélation β-γ polarisé. Les résultats ne peuvent être expliqués par une transition $n\ (f_{7/2}) \to p\ (d_{3/2})$ pure. Pour l'une des zones de solutions, le rapport $\int \vec{r} / \int i\vec{\alpha}$ est en accord avec la valeur prévue par la théorie du courant vectoriel conservé.

1. Les essais de détermination des éléments de matrice nucléaires des transitions β une fois interdites ont pour but, soit de vérifier la relation de Fujita (ou d'Eichler) (1), conséquence de la théorie du courant vectoriel conservé, soit la comparaison avec les valeurs théoriques qu'on peut déduire de divers modèles nucléaires. La plupart des travaux de ces dernières années ont concerné des transitions à trois ou quatre éléments de matrice.

Nous donnons ici les résultats de la détermination des six éléments de matrice nucléaires de la transition β une fois interdite $2^- \to 2^+$ de ^{42}K.

2. La fonction de corrélation angulaire β-γ s'écrit (5) :

$$W_{\beta\gamma}(\theta, p) = A_0(p) + A_1(p)\,\tau P_1(\cos\theta) + A_2(p)\,P_2(\cos\theta) + A_3(p)\,\tau P_3(\cos\theta),$$

où θ est l'angle (β, γ), $P_n(\cos\theta)$ le polynome de Legendre d'ordre n, p l'impulsion de l'électron et $\tau = \pm 1$ suivant la polarisation droite ou gauche du γ.

Les coefficients $A_0(p)$ et $A_2(p)$ sont déterminés, respectivement, par les mesures de la forme du spectre β (2) et de la corrélation directionnelle β-γ (3).

La corrélation β-γ polarisé mesurée pour une seule bande d'énergie (4) ne permet que la détermination des valeurs moyennes, sur cet intervalle, des coefficients A_1 et A_3.

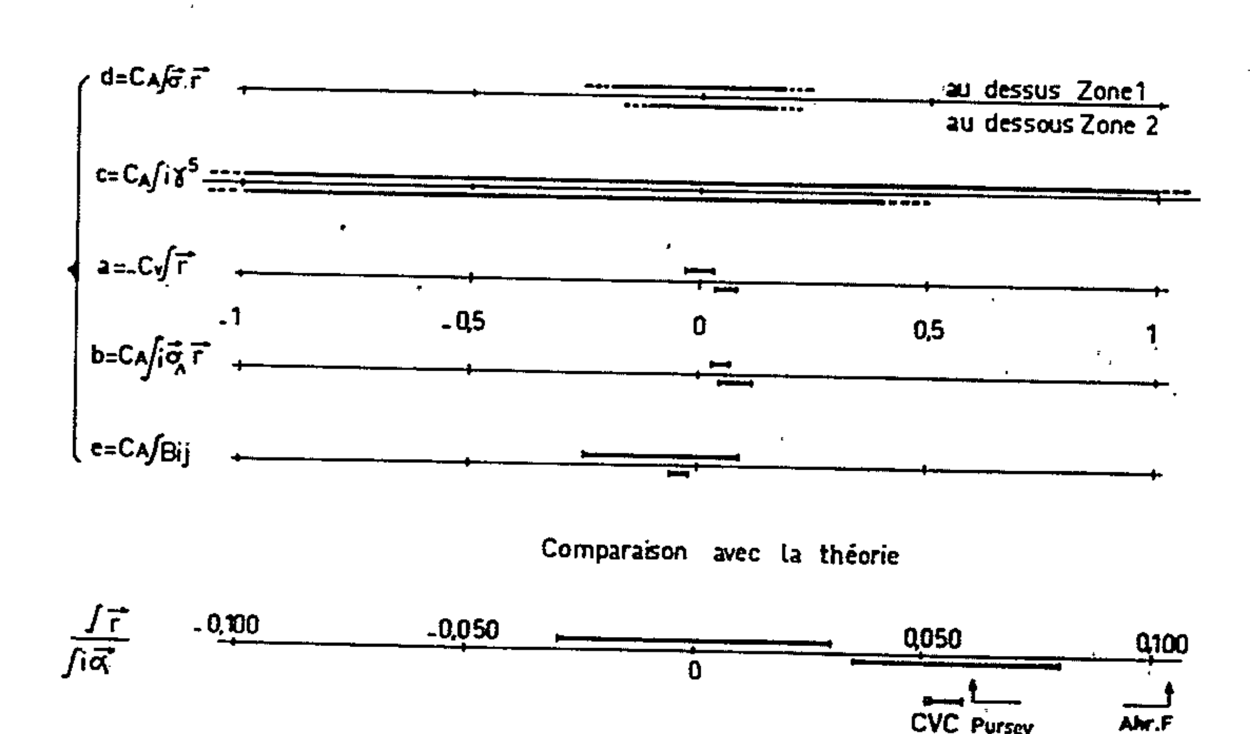
Comme nous avons utilisé cinq valeurs de l'énergie pour chacune des deux premières expériences, nous disposions au total de 12 informations expérimentales.

Les 12 expressions théoriques correspondantes, fonctions quadratiques homogènes des six éléments de matrice cherchés, ont été établies à partir des formules de Morita (5) et des fonctions d'onde radiales de l'électron tabulées par Bhalla et Rose (6).

Les solutions ont été recherchées par une méthode de χ^2. Si nous notons :

f_i^{th} $(x_1, x_2, \ldots, x_6)$ nos expressions théoriques,
f_i^{exp} $(x_1, x_2, \ldots, x_6)$ les valeurs expérimentales correspondantes,
Δf_i^{exp} $(x_1, x_2, \ldots, x_6)$ les erreurs attachées à ces valeurs,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{12} \left[\frac{f_i^{\text{th}} - f_i^{\text{exp}}}{\Delta f_i^{\text{exp}}} \right]^2.$$



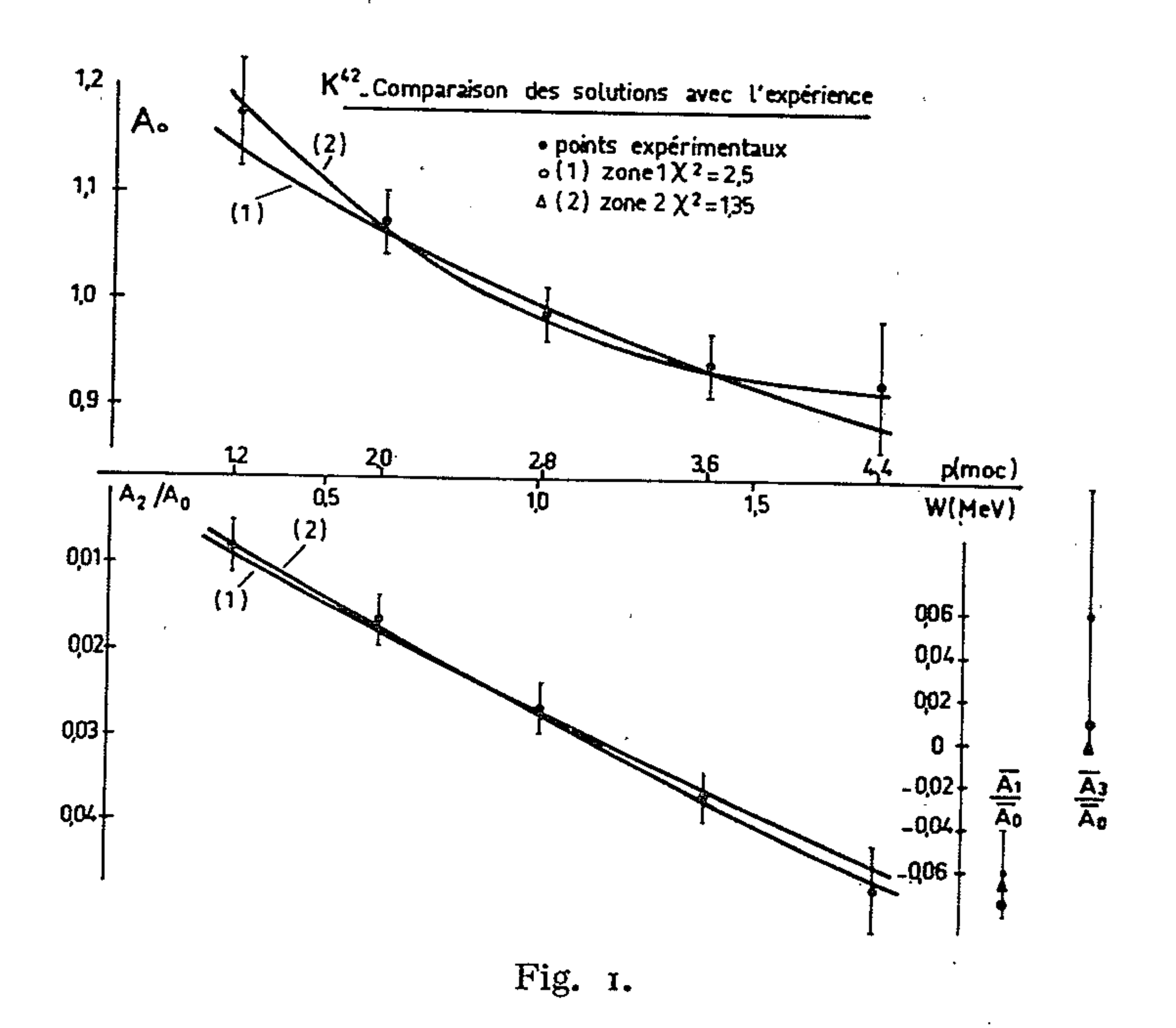


Fig. 1.

On définit le domaine des solutions par $\chi^2 \leqq \chi_0^2$, où χ_0^2 est le nombre de degrés de liberté (ici $\chi_0^2 = 6$).

3. Les calculs font apparaître deux zones de solutions (*fig.* 1). Les bornes sont indiquées au tableau I $\left(\text{les valeurs sont normalisées par rapport à } \int \vec{\alpha}\right)$.

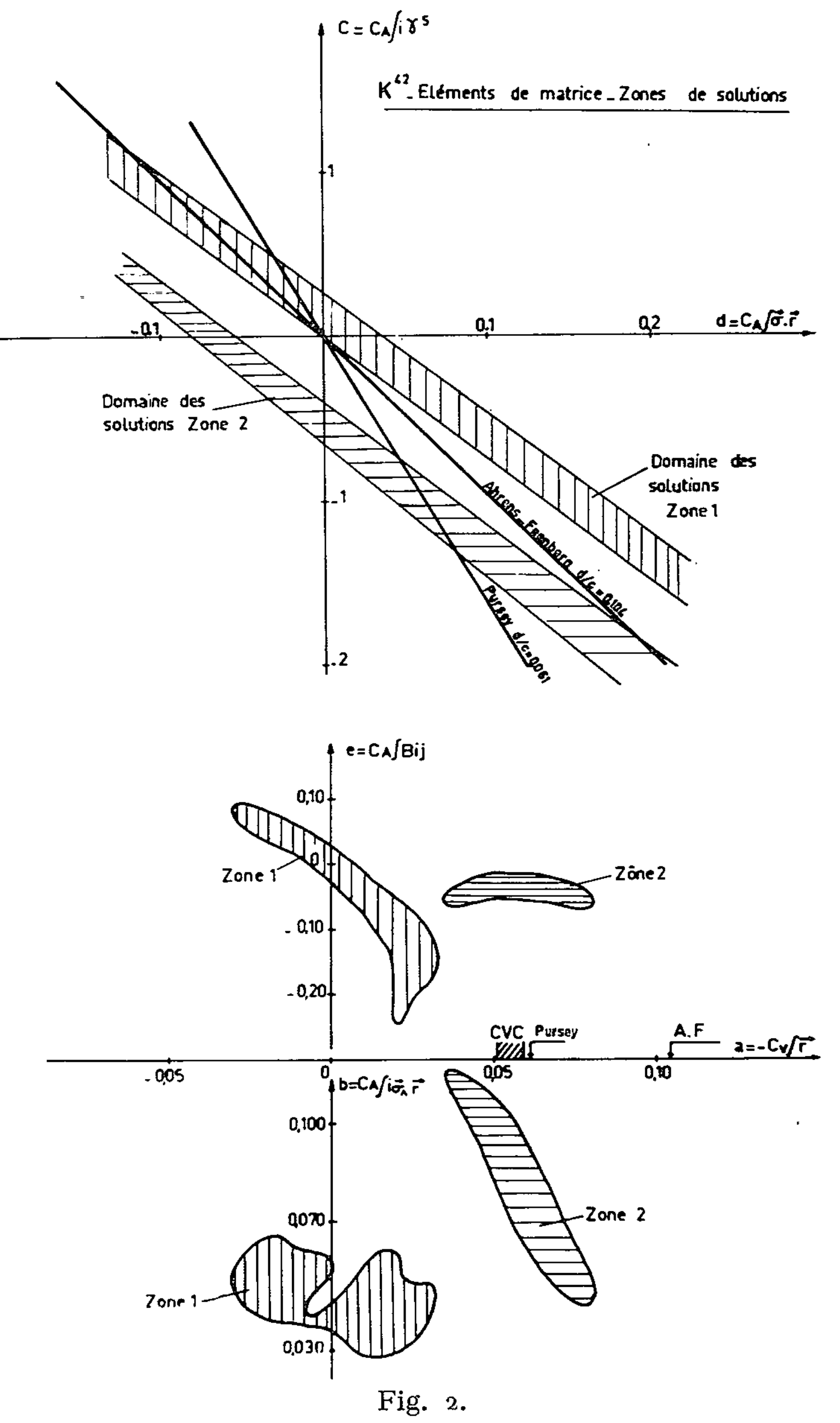


Fig. 2.

Nous avons porté (*fig.* 2) l'ensemble des solutions ($\chi^2 \leq 6$) dans le plan $\left(\int \vec{\sigma}.\vec{r}, \int \gamma^5\right)$ quelles que soient les valeurs prises par les autres paramètres : on remarque les deux relations linéaires entre les deux éléments de matrice scalaires, qui restent séparément indéterminés. Dans les plans $\left(\int \vec{r}, \int \vec{\sigma} \wedge \vec{r}\right)$ et $\left(\int \vec{r}, \int \mathrm{B}_{ij}\right)$, au contraire, les domaines de solutions sont fermés.

TABLEAU I.

$-C_V\int i\vec{\alpha} \equiv 1.$

	Zone 1.	Zone 2.
$C_A\int i\vec{\sigma}.\vec{r}$	Séparément indéterminés	
$C_A\int i\gamma^5$		
$-C_V\int \vec{r}$	−0,030 à +0,030	0,035 à 0,080
$C_A\int i\vec{\sigma} \wedge \vec{r}$	0,030 à 0,065	0,045 à 0,115
$C_A\int B_{ij}$	−0,25 à +0,09	−0,060 à −0,018

4. Le modèle des couches décrit la transition par la transformation d'un neutron $f_{7/2}$ en un proton $d_{3/2}$ ($\Delta j = 2$), qui ne peut faire intervenir que l'élément de matrice $\int B_{ij}$. Nos résultats ne sont pas en accord avec cette interprétation.

Il doit être nécessaire d'introduire un mélange de configurations; en particulier une transition $1\,p_{3/2} \to 1\,d_{3/2}$ ($\Delta j = 0$) pourrait expliquer la présence de termes scalaires importants.

Par ailleurs, la théorie du courant vectoriel conservé conduit à la relation suivante entre les deux éléments de matrice de l'interaction V :

$$\frac{\int \vec{r}}{\int i\vec{\alpha}} = \frac{1}{\Lambda c_V c\xi} = 0{,}051 \text{ à } 0{,}059 \quad \left(\xi = \frac{\alpha Z}{2\rho} = 6{,}8\right) \quad (^1).$$

Les résultats de la zone 2 (*fig.* 2) sont en excellent accord avec cette prévision théorique; le χ^2 minimal de cette zone ($\simeq 1{,}3$) correspond à

$$\frac{\int \vec{r}}{\int i\vec{\alpha}} = 0{,}056.$$

Pour préciser encore ces solutions, il serait surtout utile de réduire l'erreur sur A_3 à cause de la dépendance particulièrement simple de ce coefficient en fonction des éléments de matrice.

(1) J. I. FUJITA, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 202; J. EICHLER, *Z. Phys.*, 171, 1963, p. 463.
(2) S. ANDRÉ et P. DEPOMMIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1102.
(3) R. M. STEFFEN, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1787.
(4) P. DE SAINTIGNON, M. CHABRE et P. DEPOMMIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 884.
(5) M. MORITA et R. S. MORITA, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 2048.
(6) C. P. BHALLA et M. E. ROSE, *O. R. N. L.*, 3207, 1961.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Université et Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Isère.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Analyse spectrale d'effets non linéaires dans des transitions à plusieurs quanta.* Note (*) de M. **Jacques Pommier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des transitions à plusieurs quanta $n\omega = \omega_0$ ont déjà été mises en évidence au moyen d'un dispositif à écoulement liquide par la mesure de M_z.

Dans la présente Note nous étudions directement les termes en M_x et M_y et montrons qu'ils présentent un spectre de fréquences.

Nous avons mesuré trois composantes de ce spectre : celle à la pulsation de Larmor $\omega_0 = \gamma H_0$ qui est la plus intense et les deux composantes voisines de pulsations $\omega_0 \pm \omega = (n \pm 1)\,\omega$ (1).

Étude théorique. — L'équation d'évolution de $\varphi = C_1(t)\,|+\rangle + C_2(t)\,|-\rangle$, avec $C_1(t) = \sum_p a_p(t)\,e^{-ip\omega t}$ et $C_2(t) = \sum_q b_q(t)\,e^{-iq\omega t}$, où $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont les états de base définis par un champ statique $h_0 = \omega_0/\gamma = h_\omega/\gamma$ et ω la pulsation d'un champ excitateur rectiligne sinusoïdal d'amplitude $2h_1$ faisant avec h_0 un angle θ tel que $\alpha = (1/2)\,\gamma h_1 \sin\theta$ et $\beta = (1/2)\,\gamma h_1 \cos\theta$, mène au système

$$(1)\qquad i\frac{da_p}{dt} = a_p\left(\frac{\omega_0}{2} - p\omega\right) - \beta a_{p-1} + \beta a_{p-1} + \alpha b_{p-1} + \alpha b_{p-1},$$

$$(2)\qquad i\frac{db_q}{dt} = b_q\left(-\frac{\omega_0}{2} - q\omega\right) - \beta b_{p-1} - \beta b_{q-1} + \alpha a_{q-1} + \alpha a_{q-1}.$$

La solution de (1) pour $\alpha = \beta = 0$, soit $a_p \sim e^{-i[(\omega_0/2) - p\omega]t}$, est essentiellement perturbée par des termes en a_{p+1} et a_{p-1}, soit en général

$$a_p \sim e^{-i\left(\frac{\omega_0}{2} - p\omega\right)t}\cdot\left[1 - \frac{\beta}{\omega}e^{i\omega t} + \frac{\beta}{\omega}e^{-i\omega t}\right];$$

de même,

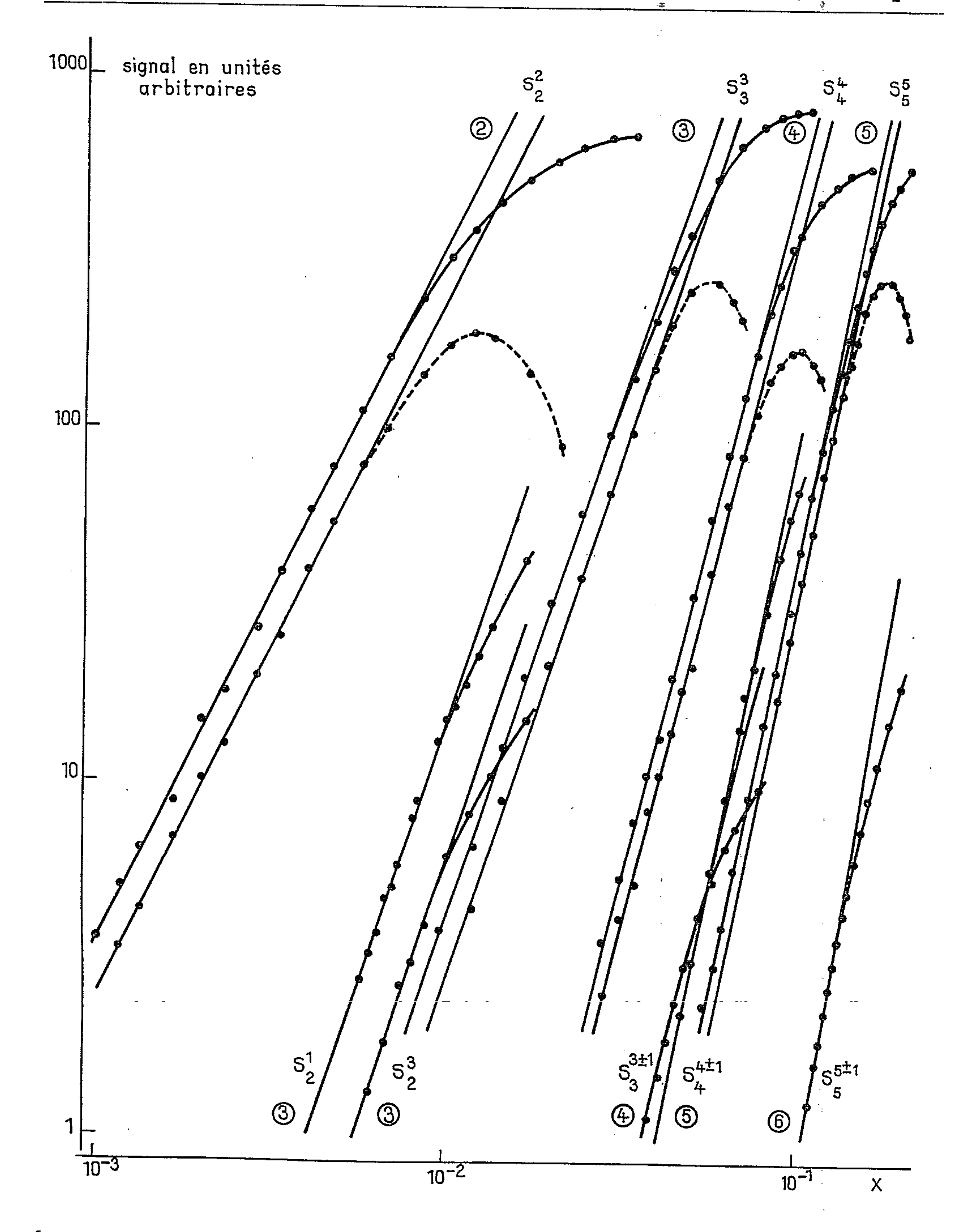
$$b_q \sim e^{-i\left(-\frac{\omega_0}{2} - q\omega\right)t}\cdot\left[1 + \frac{\beta}{\omega}e^{i\omega t} - \frac{\beta}{\omega}e^{-i\omega t}\right].$$

La condition de résonance $p - q = n$ étant satisfaite, on observe alors

$$\langle I_x\rangle = \frac{\langle I_+\rangle + \langle I_-\rangle}{2} = \frac{C_1^* C_2 + C_1 C_2^*}{2} \sim \left[\cos\omega_0 t - \frac{2\beta}{\varpi}\cos(\omega_0 - \omega)\,t + \frac{2\beta}{\omega}\cos(\omega_0 + \omega)\,t\right].$$

Ainsi lorsqu'on irradie à la pulsation ω on observe dans le spectre de M_x différents harmoniques de celle-ci, essentiellement la composante de pulsation $\omega_0 = n\omega$ et d'amplitude s_n^n et deux autres composantes de pulsations $(n \pm 1)$ et d'amplitudes

$$s_n^{n-1} = s_n^{n-1} = \frac{2\beta}{\omega}s_n^n.$$



Étude des composantes s_n^n et $s_n^{n\pm1}$ de pulsations ω_0 et $\omega_0 \pm \omega$ dans des transitions à n quanta, pour $n = 2$ et $n = 4$ ($\theta = \pi/4$) et $n = 3$ et $n = 5$ ($\theta \simeq \pi/2$) en fonction de la variable réduite $x = h_1/h_0$, $2\,h_1$ étant l'amplitude du champ rectiligne excitateur de pulsation $\omega = \omega_0/n$, qui fait avec le champ statique $\vec{h}_0$ l'angle θ.

Pour les s_n^n les courbes en traits pleins représentent la composante de dispersion et les courbes en pointillés la composante d'absorption.

Les chiffres entourés de cercles donnent les pentes des droites et donc les lois de puissances de x : $s_n^n \sim x_n$ et $s_n^{n\pm1} \sim x^{n+1}$ prévues par la théorie.

La valeur de s_n^n étant proportionnelle à la probabilité de transition p_n déjà calculée [([2]), ([3])], nous devons nous attendre à trouver des lois de la forme :

$$s_n^n \sim p_n \sim x^n \qquad \text{et} \qquad s_n^{n\pm 1} \sim h_1 p_n \sim x^{n-1}, \qquad \text{avec } x = \frac{h_1}{h_0}.$$

Pour $n = 2$, l'approximation consistant à négliger la perturbation due aux termes en $\alpha b_{p\pm 1}$ ne suffit plus ; il vient alors

$$s_2^1 = \frac{2\beta + \alpha}{\omega} s_2^2 \qquad \text{et} \qquad s_2^3 = \frac{2\beta - \alpha}{\omega} s_2^2,$$

soit pour $\theta = \pi/4$, $\alpha = \beta$ et $s_2^1 = 3\, s_2^3$.

Étude expérimentale. — Les mesures sont effectuées dans un champ statique de 0,7 gauss au moyen d'un dispositif de prépolarisation à courant liquide.

Le détecteur synchrone où arrive le signal après amplification reçoit pour référence une tension sinusoïdale de pulsation $n\omega$ ou $(n \pm 1)\,\omega$, obtenue par multiplication de celle du champ excitateur.

Les résultats de la figure ont été obtenus pour $\theta = \pi/4$ lorsque $n = 2$ et $n = 4$, et pour θ voisin de $\pi/2$ lorsque $n = 3$ et $n = 5$.

Il a été vérifié que $s_n^{n-1} = s_n^{n-1}$ pour $n \neq 2$; dans le cas où $n = 2$, on trouve $s_2^1 = 2{,}3\, s_2^3$.

D'autres composantes de fréquences multiples de celle de l'excitation ont été observées, mais le rapport signal sur bruit est trop faible pour qu'on puisse étudier l'amplitude.

(*) Séance du 2 août 1965.

([1]) J. Pommier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2886.

([2]) H. Ottavi et J. Pommier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3613.

([3]) S. Wilking, *z. Physik*, 173, p. 490-508.

(*Institut d'Électronique, Bâtiment* 220,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures calorimétriques de précision des chaleurs spécifiques à pression constante.* Note (*) de MM. **Fritz Steckel, Édouard Calvet** et **André Cagnasso**, transmise par M. Georges Champetier.

De récents travaux nous ont montré la possibilité d'utiliser le microcalorimètre É. Calvet pour la mesure des chaleurs spécifiques.

Dans cette méthode on utilise deux éléments microcalorimétriques identiques jumelés, placés dans les deux branches d'un pont de Wheatstone, dont les deux autres branches sont constituées par des résistances égales. Les piles thermoélectriques sont reliées en opposition et les courants circulent en sens inverse dans ces éléments; il se produit par effet Peltier des effets thermiques de même sens (échauffement ou refroidissement) dans les enceintes internes de chacun des éléments.

La précision, à moins de $\pm$ 0,2 %, de nos mesures a pu être obtenue :

a. par une modification du montage précédemment décrit [1];

b. par l'élaboration d'une méthode de calcul.

Nouveau montage du microcalorimètre dans un pont de Wheatstone (*fig.*).— Les éléments thermoélectriques identiques jumelés du microcalorimètre sont placés chacun dans une branche d'un pont de Wheatstone où ils constituent les résistances R_1 et R_2; R_3 et R_4 sont des résistances en chromel et constantan ayant les mêmes résistances et le même coefficient de température que les piles thermoélectriques jumelées; de cette manière le pont est en pratique toujours équilibré à chaque température. Une retouche très précise peut être effectuée par R_5 et R_6 (fils en manganine) et R_7, potentiomètre de faible résistance.

Le dispositif de retouche se trouve à l'extérieur dans un boîtier isotherme.

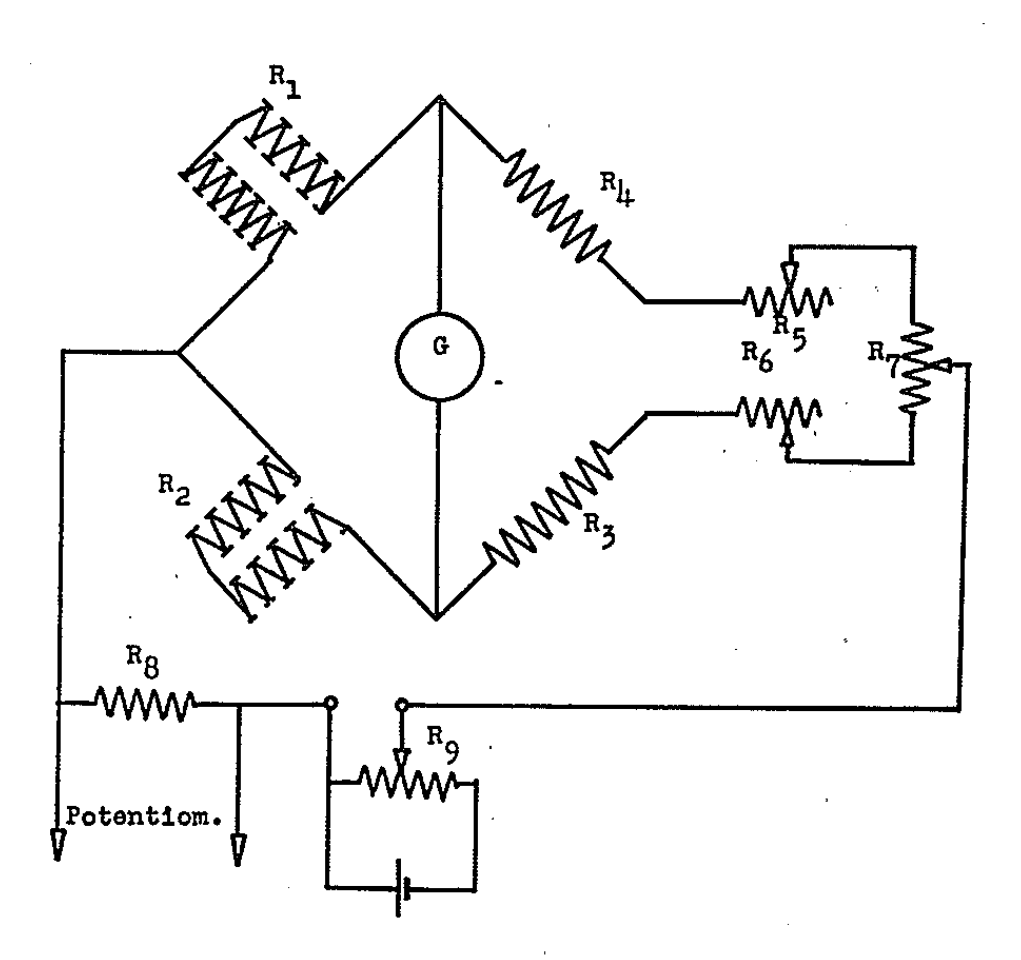
R_8, résistance étalon aux bornes de laquelle on mesure la différence de potentiel; R_9, dispositif de réglage du courant Peltier (500,00 μA).

Pour avoir le maximum de sensibilité, il faut que les résistances des piles thermoélectriques soient égales; nous avons réalisé leur identité à $\pm$ 0,001 Ω près. Nous mesurons les résistances R_1 et R_2 avec un pont de Wheatstone à cinq décades, utilisant comme source un courant basse fréquence de 330 Hz. Nous avons utilisé dans la branche du pont de mesure, un amplificateur sélectif calé sur la même fréquence, suivi d'un millivoltmètre électronique.

Mesures. — On commence par contrôler soigneusement le zéro expérimental du calorimètre. Ensuite, on produit un effet Peltier jusqu'à l'obtention du régime permanent. On obtient alors une ligne droite qui doit se confondre avec le zéro expérimental. Si ce n'est pas le cas, on peut ajuster le pont par le potentiomètre R_7.

Le courant doit avoir exactement la même valeur pendant chaque essai, et pour tous les essais de la même série. Si le zéro reste bien constant, on coupe le courant : on obtient une courbe dont l'aire mesure à un facteur constant près, la quantité de chaleur Q représentant le produit d'une même différence de température par la différence des capacités calorifiques des enceintes internes.

Méthode de calcul. — Pour ces mesures de précision, nous mettons dans la cellule-témoin, un corps de référence défini et stable; dans la cellule-



laboratoire, le matériau liquide ou solide à étudier; nous avons l'équation générale

$$Q = AK = (\theta - \theta_0)\left[\sum \Delta m_0 c_0 + (m^T c_1 - m^L c_2)\right], \quad (1)$$

A étant l'aire de la courbe enregistrée et K un facteur constant; $(\theta - \theta_0)$ la différence entre la température finale et la température initiale dans les piles; $\sum \Delta m_0 c_0$ la somme des différences des capacités calorifiques des cellules vides, des bouchons, etc.; $m^T c_1$, produit de la masse par la chaleur spécifique du corps témoin dans la cellule-témoin; $m^L c_2$ le produit de la masse par la chaleur spécifique du corps étudié dans la cellule-laboratoire. L'équation (1) contient trois inconnues : $(\theta - \theta_0)$, $\sum \Delta m_0 c_0$ et c_2. Nous devons mesurer Q encore deux fois en utilisant dans la cellule-laboratoire des quantités différentes du corps témoin; c'est l'étalonnage du calorimètre.

Nous allons utiliser l'équation générale dans le cas de l'eau lourde contenant l'isotope lourd de l'oxygène (H_2O^{18} et D_2O^{18}) dont nous voulons mesurer les chaleurs spécifiques. Pour ceci nous utilisons comme corps témoin de l'eau naturelle dont la chaleur spécifique c_e est bien connue; soit m_e^T la masse d'eau dans la cellule-témoin et $m_{e_1}^L$ et $m_{e_2}^L$ celles contenues

dans la cellule-laboratoire; ces deux essais d'étalonnage nous donnent des courbes enregistrées d'aires Q_1 et Q_2. La troisième expérience fournit l'aire Q_x correspondant à la masse m_x^L de l'eau lourde dont la chaleur spécifique est c_x. Nous avons donc les équations suivantes :

$$Q_1 = (\theta - \theta_0)\left[\sum \Delta m_0 c_0 + (m_e^T + m_{e_1}^L)\, c_e\right], \tag{2}$$

$$Q_2 = (\theta - \theta_0)\left[\sum \Delta m_0 c_0 + (m_e^T + m_{e_2}^L)\, c_e\right], \tag{3}$$

$$Q_x = (\theta - \theta_0)\left[\sum \Delta m_0 c_0 + (m_e^T c_e + m_x^L c_x)\right]. \tag{4}$$

Nous éliminons les inconnues $(\theta - \theta_0)$ et $\sum \Delta m_0 c_0$ des équations (2) à (4) et nous obtenons finalement l'équation

$$\frac{c_x}{c_e} = \underbrace{\frac{m_{e_1}^L}{m_x^L}}_{(A)} - \underbrace{\left[\frac{Q_x - Q_1}{Q_2 - Q_1}\,\frac{m_{e_1}^L - m_{e_2}^L}{m_x^L}\right]}_{(B)}. \tag{5}$$

La discussion de cette équation nous montre que si la partie B de cette équation représente seulement 10 % de la partie A, et si la précision sur B est de 2 %, la valeur du rapport c_x/c_e correspondrait à une erreur de $\pm$ 0,2 %.

Si l'on a $Q_x = Q_1$ et $B = 0$ on obtient une précision du même ordre de grandeur que donnent les balances. Pour les mesures, on prend $Q_2 > Q_x > Q_1$ et Q_x peu différent de Q_1.

Pour vérifier la précision du calorimètre et la validité de notre équation, nous avons placé de l'eau dans les deux cellules. Dans ce cas, le rapport c_x/c_e devient égal à 1 pour chaque température; la différence $(1 - c_x/c_e)$ nous donne la précision de la mesure.

Résultats. — A la température de 40°C et avec une masse $m_e^T = 10{,}2265$ g on a trouvé, dans une série de mesures, les valeurs suivantes du rapport c_x/c_e et les erreurs expérimentales $1 - (c_x/c_e)$ correspondantes :

$\frac{c_x}{c_e}$	0,99891	0,99863	1,00193	0,99882
Erreur expérimentale (%)...	+0,109	+0,137	−0,193	+0,118

Nous nous proposons d'appliquer la même méthode pour étudier des échantillons solides ayant subi divers traitements thermiques ou mécaniques susceptibles de modifier leurs chaleurs spécifiques.

Dans une prochaine Note, nous décrirons le dispositif que nous avons utilisé pour les mesures des chaleurs spécifiques à volume constant et les résultats que nous avons obtenus.

(*) Séance du 30 août 1965.

(1) J. P. Bros, É. Calvet et C. Prunier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4509.

(2) F. Steckel, C. R. du 3 mai 1965 à l'Agence internationale de l'Énergie atomique, Vienne.

(*Institut Weizmann-Rehovoth, Israël*
et *Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse,*
26, *rue du* 141e- *R. I. A., Marseille*, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude des variations, en fonction de la température, de l'enthalpie de formation de l'alliage stœchiométrique* $AuCu_3$. Note (*) de M. **Jean Hertz**, transmise par M. Georges Chaudron.

On détermine, par une méthode d'équilibre, les enthalpies de dissolution dans l'étain fondu de l'or, du cuivre et de l'alliage stœchiométrique $AuCu_3$. On en déduit les enthalpies de formation et les entropies de mise en désordre de cet alliage pour diverses températures situées de part et d'autre du point critique. Ces résultats diffèrent sensiblement de ceux de Sykes et Jones [1] au voisinage du point critique.

L'alliage de composition stœchiométrique $AuCu_3$ est préparé par fusion sous vide, dans un creuset en alumine, d'or à 99,99 % et de cuivre à 99,999 %. Il est homogénéisé par chauffage sous vide pendant 250 h

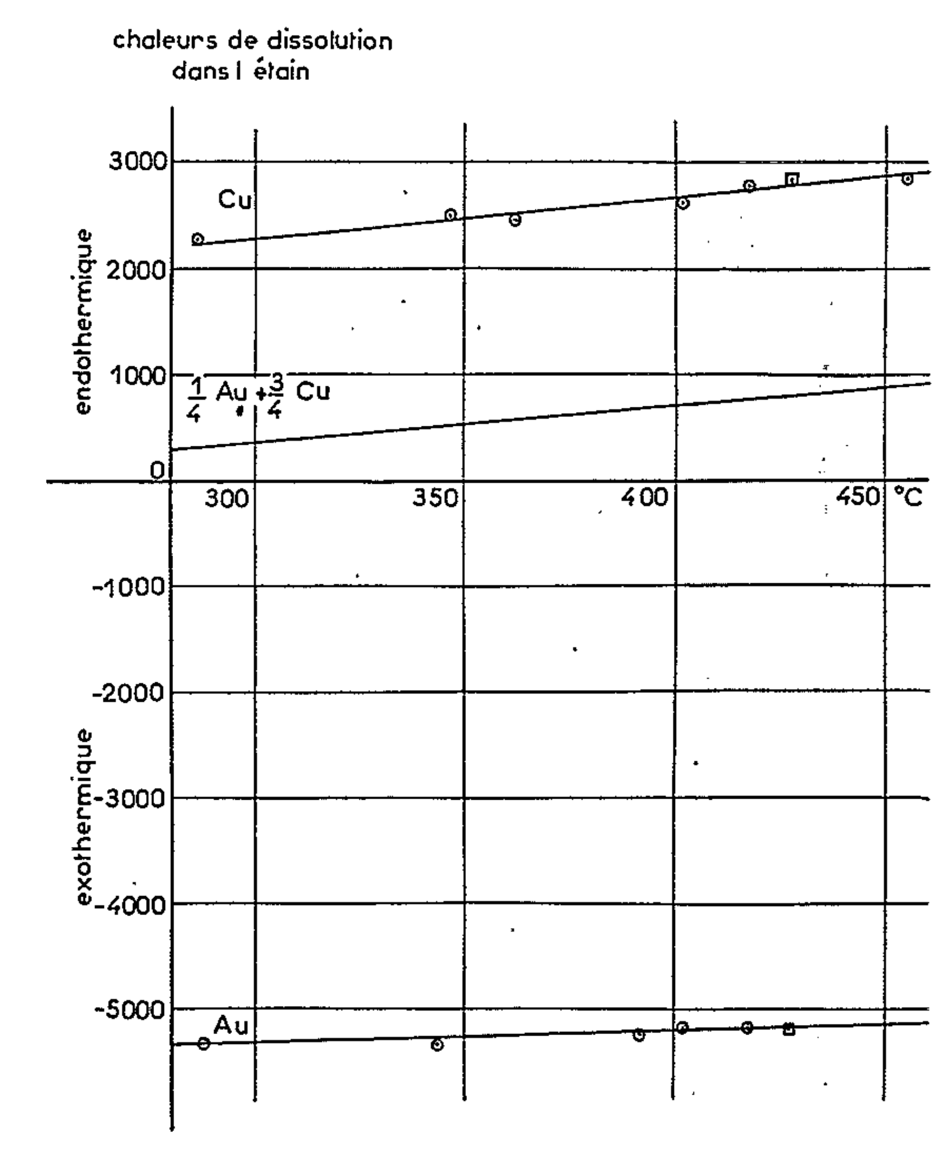


Fig. 1. — Enthalpies de dissolution dans l'étain liquide des métaux purs or et cuivre et d'un mélange en proportion d'un quart d'or et de trois quarts de cuivre. Les ⊙ représentent nos moyennes de mesures, les ⊡ les moyennes des mesures de R. L. Orr [3].

à 750°C. La composition de l'alliage est contrôlée par la mesure de son paramètre cristallin dans l'état désordonné. On trouve $a = 3,794_1$ Å.

L'alliage est laminé en rubans de 1/10 de millimètre d'épaisseur, qui sont scellés sous vide dans des ampoules en pyrex. Il est mis en ordre par recuits échelonnés depuis la température critique jusqu'à une température inférieure à la température de l'expérience [1]. La durée de recuit à la température finale peut varier de 3 à 20 jours. Après refroidissement

sous vide, les rubans sont extraits des ampoules et introduits dans le distributeur chaud du calorimètre à bain d'étain que nous avons déjà décrit ([2]). Les échantillons sont alors amenés progressivement de la température ordinaire jusqu'à la température de l'expérience puis maintenus pendant un ou plusieurs jours à cette température qui reste constante à ± 0,5°C.

On détermine la capacité calorifique du bain d'étain avant chaque expérience par fusion d'une masse connue d'étain solide de pureté 99,999 %. L'enthalpie de formation est obtenue par différence entre la chaleur de

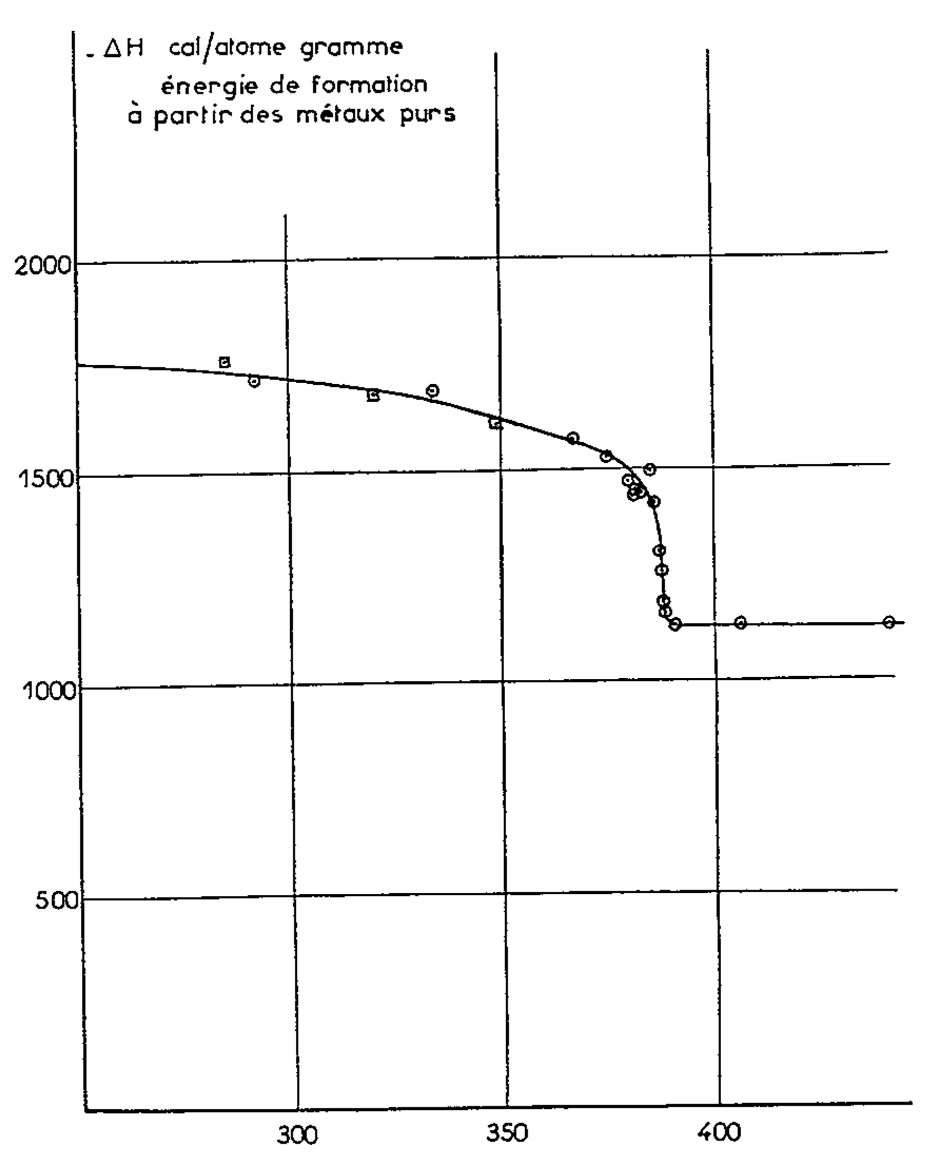


Fig. 2. — Variations, avec la température, de l'enthalpie de formation de l'alliage $AuCu_3$ à partir des métaux purs. Les ⊙ correspondent à la méthode sans chaleur sensible, les ⊡ à la méthode avec chaleur sensible.

dissolution de l'alliage et la chaleur de dissolution d'une quantité équivalente des métaux purs non alliés. Pour les températures supérieures à 350°C, auxquelles la dissolution est rapide, nous avons porté le bain d'étain fondu à la température de l'échantillon. Pour les températures plus basses nous maintenons, en général, ce bain à une température voisine de 400°C et tenons compte évidemment des différences de chaleur sensible. La figure 1 représente les variations, avec la température, des chaleurs latentes de dissolution de l'or, du cuivre et d'un mélange d'un quart d'or et de trois quarts de cuivre.

La figure 2 représente les variations de l'enthalpie de formation de l'alliage à partir des métaux purs, en fonction de la température. Il existe

une assez bonne concordance de nos résultats avec les valeurs relevées par R. L. Orr [3] pour deux températures : — 1083, — 1051 cal/at-g à 447°C et — 1736, — 1681 — 1700 à 47°K, cet auteur n'ayant cherché que les valeurs extrêmes de l'énergie de formation. L'écart relatif entre ces mesures et les nôtres est de 5 %.

Il existe au contraire une certaine divergence entre nos mesures et celles de C. Sykes et F. W. Jones [4]. C'est ce qui apparaît sur la figure 3. Sykes et Jones ont mesuré la différence d'enthalpie $\Delta H_{420} - \Delta H$ entre l'état à la température θ et l'état de référence arbitraire à $\theta = 420°C$. Pour comparer nos résultats aux leurs nous avons déterminé cette différence à partir de nos mesures absolues.

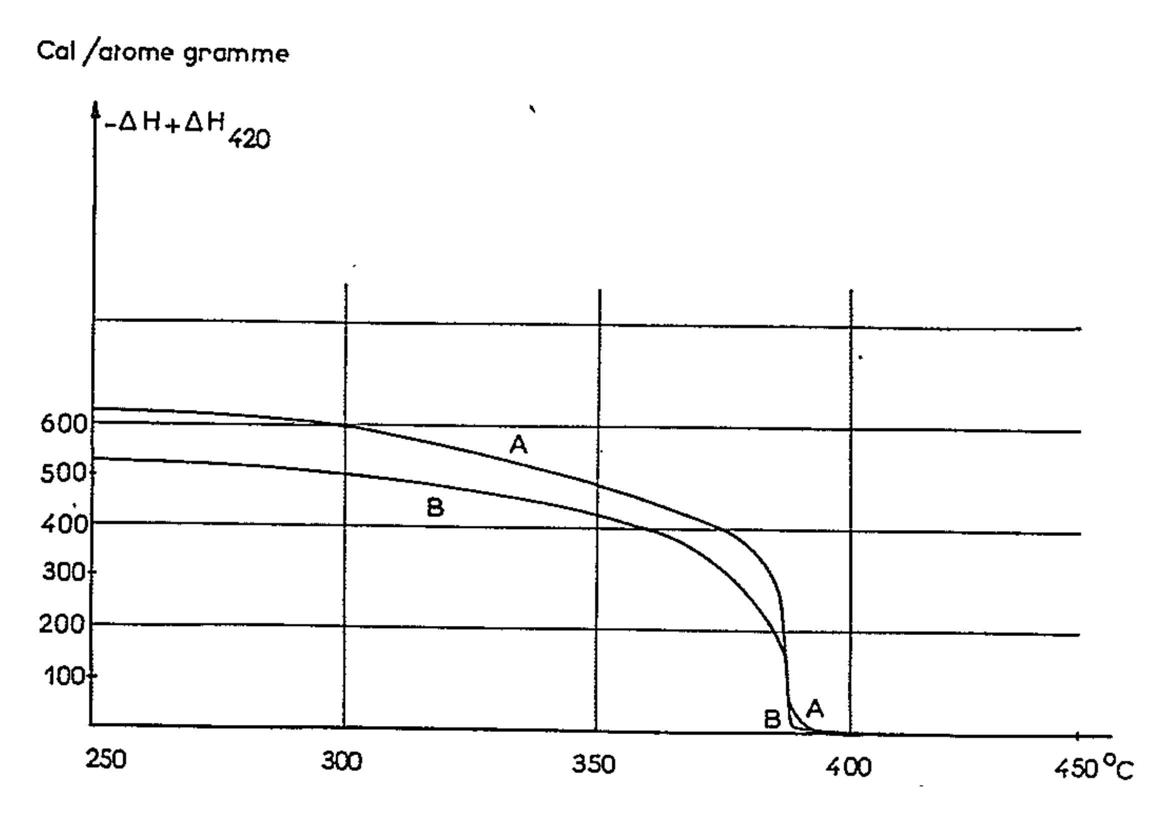


Fig. 3. — Comparaison de nos mesures rapportées arbitrairement à l'énergie de formation de l'alliage $AuCu_3$ à 420°C (courbe A) et des mesures de Sykes et Jones [4] (courbe B).

Il faut noter que la courbe de la figure 2 révèle une variation rapide mais continue de l'énergie sans localisation rigoureuse du point critique et n'apporte aucun argument en faveur de l'existence d'une chaleur latente. Au contraire, nous avons atteint, à l'équilibre, des niveaux d'enthalpie intermédiaires entre les états ordonnés et désordonnés situés de part et d'autre du point critique. Nous inspirant de la théorie de Bartenev [5], nous ne désirons pas relier ce fait expérimental au caractère mono ou biphasé de la transformation.

Le tableau ci-après présente le calcul de l'entropie $\varphi - \varphi_0$ de mise en désordre partiel de l'alliage initialement ordonné à partir de l'accroissement corrélatif d'enthalpie.

On intègre par parties :

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta^0 H}{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H}{T^2} dT,$$

T_0 est une température suffisamment basse pour que l'état d'ordre maximal soit atteint, à l'équilibre, à cette température.

Température (°C).	ΔH (cal/at-g).	$\frac{\Delta H}{T}$, (cal/at-g/°K).	$\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H}{T^2} dt$ (cal/at-g/°K).	$\varphi - \varphi_{\text{ordonné}}$. (cal/at-g/°K).
250	40	0,076	0,004	0,080
275	60	0,110	0,009	0,119
300	85	0,148	0,015	0,163
325	130	0,218	0,023	0,241
350	190	0,305	0,034	0,339
375	285	0,440	0,048	0,488
380	320	0,490	0,052	0,542
385	370	0,562	0,058	0,620
387	460	0,697	0,062	0,759
T_c^-	680	1,026	0,066	1,092

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) M. GANTOIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3629.
(2) J. HERTZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 368, 1964, p. 2232.
(3) R. L. ORR, *Acta Metal.*, 8, 1960, p. 489.
(4) C. SYKES et F. W. JONES, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 157, 1936, p. 213.
(5) G. M. BARTENEV, *Chim. Phys.* (Moscou), 34, 1960, p. 618.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences et E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy* et *C. N. R. S.*, 15, *quai Anatole-France, Paris*, 7e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de la dégradation thermique comparée du polychlorure de vinyle et du polychlorure de vinyle surchloré.* Note (*) de MM. **Philippe Berticat** et **Georges Vallet**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les polychlorures de vinyle surchlorés que nous utilisons sont préparés à partir d'un polychlorure de vinyle polymérisé en masse à 60°C dont on isole une large fraction de viscosité intrinsèque dans le tétrahydrofuranne $[\eta] = 36$ C. G. S., ce qui correspond à une masse viscosimétrique faible de l'ordre de 20 000.

La chloration photochimique [(1), (2), (3)] s'effectue sur des suspensions dans lesquelles plonge directement une lampe ultraviolette (Hanau P. L. 321 à brûleur haute pression Q 81).

Les suspensions traitées ont les compositions relatives suivantes exprimées en poids :

1° 3 % de polychlorure de vinyle; 88 % d'eau; 9 % de tétrachlorure de carbone agissant comme agent de gonflement;

2° 1 % de polychlorure de vinyle; 96 % de tétrachlorure de carbone; 3 % de dichlorobenzène-1.2.

Dans tous les cas, on poursuit la réaction jusqu'à obtention d'un taux de chlore de 73,2 %, ce qui correspond en principe à un atome de chlore par atome de carbone de la chaîne.

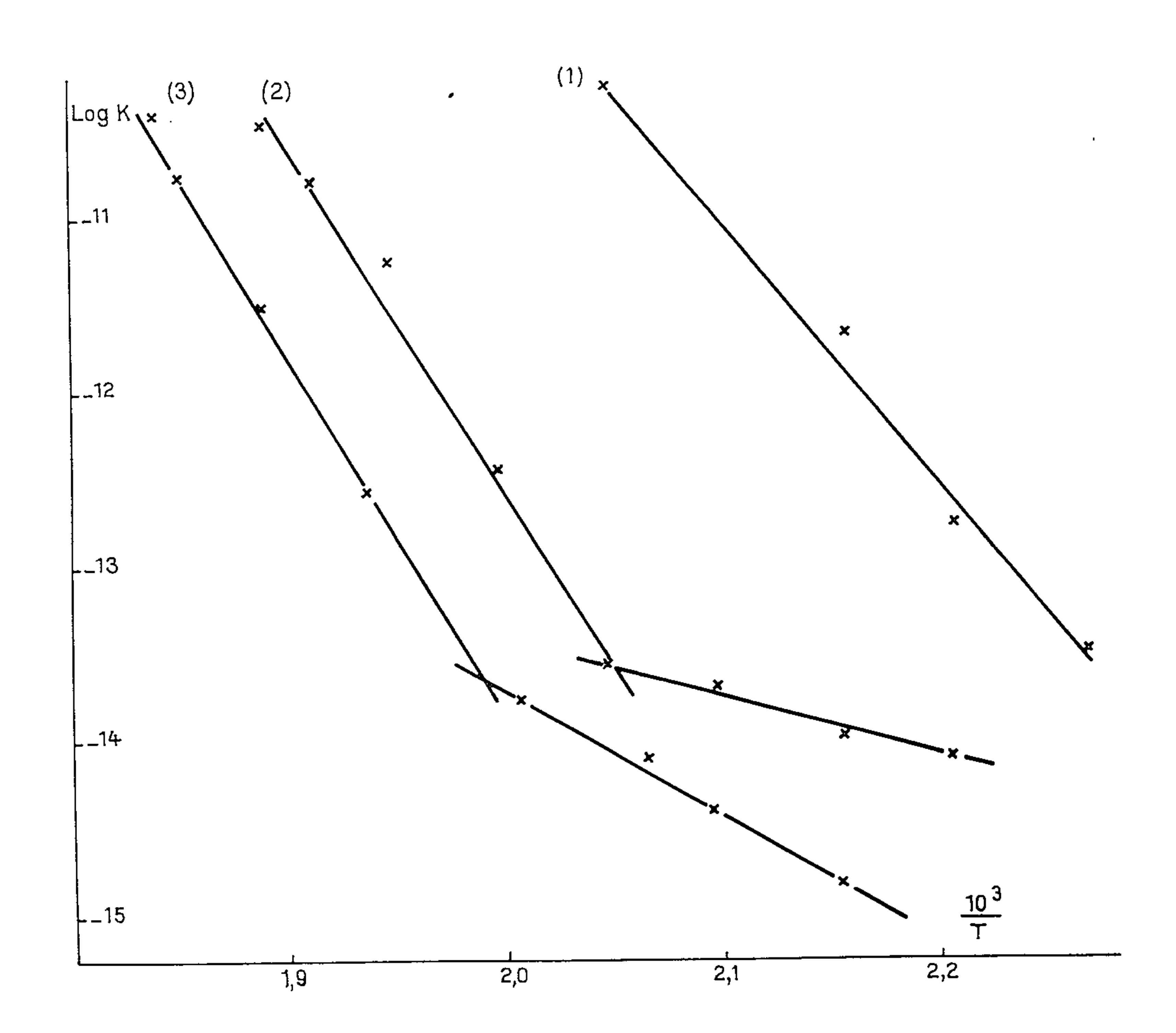
Les spectres infrarouges des produits préparés à partir des suspensions aqueuses présentent une bande caractéristique de la liaison carbonyle assez importante qui n'existe pas dans ceux préparés à partir des suspensions organiques.

Une étude de la dégradation isotherme, sous atmosphère d'azote, des polymères ainsi obtenus, est effectuée à la thermobalance Ugine-Eyraud dans un domaine de température compris entre 100 et 1000°C en suivant simultanément la perte de poids et la quantité d'acide chlorhydrique dégagée; cette dernière est déterminée par dosage potentiométrique (4).

On constate tout d'abord que le polychlorure de vinyle surchloré est nettement plus stable que le polymère de départ; par exemple, après 6 h de chauffage, on obtient les pertes de poids relatives suivantes :

	Pertes de poids relatives	
Températures (°C).	du polychlorure de vinyle (%).	du polychlorure de vinyle surchloré (%).
160	1	~0
190	14	1
215	31	2

Si le temps de dégradation ne dépasse pas 6 h jusqu'à 210°C pour le polychlorure de vinyle et jusqu'à 280°C pour les polymères surchlorés, les courbes isothermes représentant la perte de poids relative en fonction du temps sont assimilables à des droites et, dans ce domaine, cette dernière peut s'expliquer uniquement par la formation d'acide chlorhydrique comme le confirment les dosages potentiométriques effectués. Dans la figure 1, nous avons reporté les courbes donnant le logarithme de la constante de vitesse de réaction K en fonction de l'inverse de la tempé-



rature absolue T. Pour le polychlorure de vinyle (courbe 1), en supposant le phénomène d'ordre nul, les points représentatifs se placent sur une droite. La valeur de l'énergie d'activation qu'on en déduit est de 15 kcal/mole. Pour les polychlorures de vinyle surchlorés contenant des groupements carbonyles, avec les mêmes hypothèses (courbes 2), les points représentatifs se placent sur deux droites correspondant à deux énergies d'activation de valeurs respectives : 3,5 et 18 kcal/mole. Pour le polychlorure de vinyle surchloré normal (courbe 3), on obtient également deux droites correspondant à des énergies d'activation de 7 et 18 kcal/mole.

Dans le cas des polymères surchlorés, il semble se produire, aux températures les plus basses, une déhydrochloruration qui s'effectue avec une énergie d'activation beaucoup plus faible que pour le polychlorure de vinyle. Ce fait pourrait être expliqué en supposant que, dans ce domaine de température, seul un atome de chlore tous les deux atomes de carbone de la chaîne est éliminé.

Les groupes carbonyles du polymère qui en contient, favoriseraient cette réaction, ce qui justifierait les différences d'énergie d'activation observées. Nous nous efforçons actuellement de vérifier ces hypothèses.

Les valeurs des énergies d'activation, pratiquement égales à 18 kcal/mole aux températures les plus hautes, sont sensiblement supérieures à celle observée avec le polychlorure de vinyle, mais il semble hasardeux d'en tirer dès à présent une conclusion quant à la similitude des mécanismes de dégradation.

Remarquons que, lorsqu'on atteint la région correspondant à cette deuxième énergie d'activation, la partie insoluble dans le tétrahydrofuranne augmente brutalement passant de quelques pour-cent à plus de 30 % dans un intervalle de 10°C, ce qui semble indiquer une réticulation rapide et importante dès ce moment.

A partir de 500°C, les isothermes de dégradation présentent un palier qui est atteint dans un délai maximal de 3 h. On peut l'attribuer à la formation d'un produit de dégradation stable qui est noir et insoluble dans les solvants usuels.

Chauffé 12 h à 600°C, le polychlorure de vinyle surchloré élimine 72 % de son poids sous forme d'acide chlorhydrique. Il reste alors un agglomérat représentant 23 % du poids initial de l'échantillon, ce qui correspond presque à son taux de carbone. Dans ce cas, la réticulation s'opérerait très vite, diminuant notablement les possibilités de dégradation par les extrémités des chaînes. On arriverait ainsi, puisque le produit est totalement déhydrohalogéné comme le confirme l'analyse chimique, à un charbon actif qui, par ailleurs, présente des possibilités importantes d'adsorption et de désorption de vapeur d'eau. Nous cherchons actuellement à l'identifier plus complètement.

Sa résistivité, mesurée en courant alternatif à une fréquence de 20 kHz avec un pont Wayne-Kerr, nous donne une valeur de 50 Ω.cm. On doit remarquer toutefois que, le produit n'étant pas frittable même à une pression de 8 000 kg/cm^2, ce résultat ne peut être considéré que comme un ordre de grandeur indiquant une forte conductivité pour un corps organique.

Enfin, il faut remarquer la différence essentielle du comportement du polychlorure de vinyle et du même produit surchloré : à haute température, le premier se dégrade complètement, alors que le second semble conserver la presque totalité des atomes de carbone contenus dans ses

chaînes. Ceci pourrait probablement s'expliquer par une répartition dans l'espace plus régulière des atomes de chlore dans le cas du polychlorure de vinyle surchloré, qui augmenterait les possibilités de réticulation. Nous cherchons également à vérifier ce point.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) B. F. GOODRICH, D. P. nº 1.138.547, octobre 1962.
(2) J. CHAPMAN et J. W. C. CRAWFORD, U. S. Patent nº 2.426.080, 19 août 1947.
(3) J. H. TAYLOR, Brit. Patent nº 948.372, 5 février 1964.
(4) A. GUYOT, P. ROUX et PHAM QUANG THO, *J. Appl. Polymer. Sc.*, 9, 1965, p. 1823.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Chaire de Chimie industrielle,
Faculté des Sciences, 93, *rue Pasteur, Lyon, Rhône.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique du* trans-*octatétraène* (*méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorés*). Note (*) de MM. **Jacques Simon** et **Louis Pujol**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée ([1]) est appliquée à l'étude de l'octatétraène sous sa forme complètement *trans*.

En l'absence de données précises sur sa géométrie, nous avons adopté pour cette molécule les caractéristiques suivantes :

Molécule plane, symétrie C_{2h}.

$$d_{12} = 1{,}35\ \text{Å},\qquad d_{23} = 1{,}45\ \text{Å},\qquad d_{34} = 1{,}36\ \text{Å},\qquad d_{45} = 1{,}44\ \text{Å};$$

les atomes de carbone étant numérotés de 1 à 8.

Comme orbitales atomiques décrivant les électrons π nous avons utilisé des fonctions hydrogénoïdes de Slater correspondant à la charge effective $Z = 3{,}25$. Pour simplifier les calculs, nous avons orthogonalisé les orbitales atomiques selon le procédé de Löwdin ([2]).

Le calcul conduit aux fonctions d'onde moléculaires et aux énergies associées suivantes :

$$\varphi_1(B_u) = 0{,}1818\,(\chi_1+\chi_8) + 0{,}2955\,(\chi_2+\chi_7) + 0{,}4084\,(\chi_3+\chi_6) + 0{,}4617\,(\chi_4+\chi_5),\quad e_1 = -14{,}743\ \text{eV};$$

$$\varphi_2(B_g) = 0{,}3442\,(\chi_1-\chi_8) + 0{,}4602\,(\chi_2-\chi_7) + 0{,}3706\,(\chi_3-\chi_6) + 0{,}1800\,(\chi_4-\chi_5),\quad e_2 = -14{,}030\ \text{»};$$

$$\varphi_3(A_u) = 0{,}4379\,(\chi_1+\chi_8) + 0{,}4132\,(\chi_2+\chi_7) - 0{,}0860\,(\chi_3+\chi_6) - 0{,}3608\,(\chi_4+\chi_5),\quad e_3 = -12{,}803\ \text{»};$$

$$\varphi_4(B_g) = 0{,}3804\,(\chi_1-\chi_8) + 0{,}2021\,(\chi_2-\chi_7) - 0{,}4285\,(\chi_3-\chi_6) - 0{,}3616\,(\chi_4-\chi_5),\quad e_4 = -11{,}028\ \text{»};$$

$$\varphi_5(A_u) = 0{,}3920\,(\chi_1+\chi_8) - 0{,}1978\,(\chi_2+\chi_7) - 0{,}4286\,(\chi_3+\chi_6) + 0{,}3514\,(\chi_4+\chi_5),\quad e_5 = -3{,}025\ \text{»};$$

les χ_i désignant les orbitales atomiques orthogonalisées.

Les charges π calculées sont respectivement :

$$q_1 = q_8 = 0{,}975,\qquad q_2 = q_7 = 1{,}022,\qquad q_3 = q_6 = 0{,}989,\qquad q_4 = q_5 = 1{,}013.$$

Les indices de liaison $l_{12} = 0{,}940$, $l_{23} = 0{,}338$, $l_{34} = 0{,}882$ et $l_{45} = 0{,}360$ conduisent, en appliquant la formule proposée par Julg ([3]) aux distances interatomiques :

$$d_{12} = 1{,}342\ \text{Å},\qquad d_{23} = 1{,}456\ \text{Å},\qquad d_{34} = 1{,}352\ \text{Å},\qquad d_{45} = 1{,}451\ \text{Å}$$

qui sont peu différentes des distances postulées.

La première transition $N \to V$ de symétrie $A_g \to B_u$ est permise et se situe vers 4,2 eV. Expérimentalement on observe une bande vers 3 000 Å [([4]), ([5])]

soit 4,15 eV. L'énergie calculée est donc en excellent accord avec l'expérience.

La deuxième transition N → V de symétrie $A_g \rightarrow A_g$ que nous trouvons à 5,9 eV est électroniquement interdite et ne peut apparaître avec une intensité faible que par l'intermédiaire de certains modes normaux de vibration (B_u). Expérimentalement aucune donnée ne paraît avoir été publiée sur la valeur de cette énergie de transition.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.
(2) P. O. LÖWDIN, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
(3) A. JULG, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.
(4) K. W. HAUSSER, *Z. Techn. Physik*, 15, 1934, p. 10.
(5) G. F. WOODS et L. H. SCHWARTZMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1949, p. 1396.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Domaines d'homogénéité de type* NaCl *formés par les monosulfures des terres rares.* Note (*) de Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise en évidence de domaines d'homogénéité type NaCl, entre les compositions LS et $LS_{0,75}$ (L = éléments typiquement trivalents des terres rares de l'yttrium). Dans le cas particulier du lutécium le domaine d'homogénéité précédent s'étend au-delà de LuS jusque vers $LuS_{1,25}$ environ. La variation du paramètre dans ces domaines est la plus grande avec le lutécium, et décroît en remontant dans la série; elle devient inappréciable du néodyme au cérium. Étude des densités.

Les travaux qui ont porté jusqu'ici sur les monosulfures des terres rares n'ont toujours concerné que les combinaisons exactement stœchiométriques. Nous avons cependant déjà signalé (1) l'existence de domaines d'homogénéité de type NaCl, ayant un défaut de soufre par rapport à la composition LS.

Les monosulfures de terres rares se divisent en deux grands groupes. Dans le cas des éléments des terres rares qui n'existent dans leurs combinaisons sulfurées qu'à l'état d'ions trivalents (La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu et Y), les liaisons présentes dans le réseau des monosulfures LS sont à la fois ioniques et métalliques. C'est à partir de ces composés que s'établissent les domaines d'homogénéité qui seront décrits dans le présent travail.

Tableau I.

Paramètres des phases NaCl *pour les compositions extrêmes des domaines d'homogénéité.*

	a (Å).			a (Å).	
	LS.	$LS_{0,75}$.		LS.	$LS_{0,75}$.
La	5,847	5,847	Dy	5,485	5,456
Ce	5,767	5,767	Ho	5,457	5,428
Pr	5,728	5,728	Er	5,430	5,392
Nd	5,685	5,682	Tm	5,412	?
Gd	5,562	5,537	Lu	5,350	5,310
Tb	5,517	5,490	(Y)	5,493	5,442

Dans le cas des éléments Sm, Eu et Yb, par contre, les propriétés cristallines, magnétiques et électriques des composés LS correspondants prouvent que les terres rares sont à l'état d'ions 2^+. Il ne nous a pas été possible d'obtenir, avec ces trois éléments, des domaines d'homogénéité par défaut de soufre à partir de la composition LS. Dans le cas du monosulfure d'ytterbium on a, au contraire, un domaine d'homogénéité par excès de soufre qui semble s'étendre jusque vers la composition $YbS_{1,15}$ [(2), (3)].

Avec EuS et SmS, on a pu mettre en évidence jusqu'ici des domaines d'homogénéité comparables au précédent.

Ces produits sont préparés par action du métal L sur le sulfure L_2S_3 correspondant, vers 1350°C. Le mélange de limaille fine du métal pris en quantité voulue et du sulfure L_2S_3 est comprimé sous pression de 5 t/cm^2, puis placé dans un creuset en borure de titane. Pour la composition définie LS, on obtient, en 1 h de chauffage, une phase homogène type NaCl, dont les paramètres (tableau I) sont en accord avec ceux précédemment

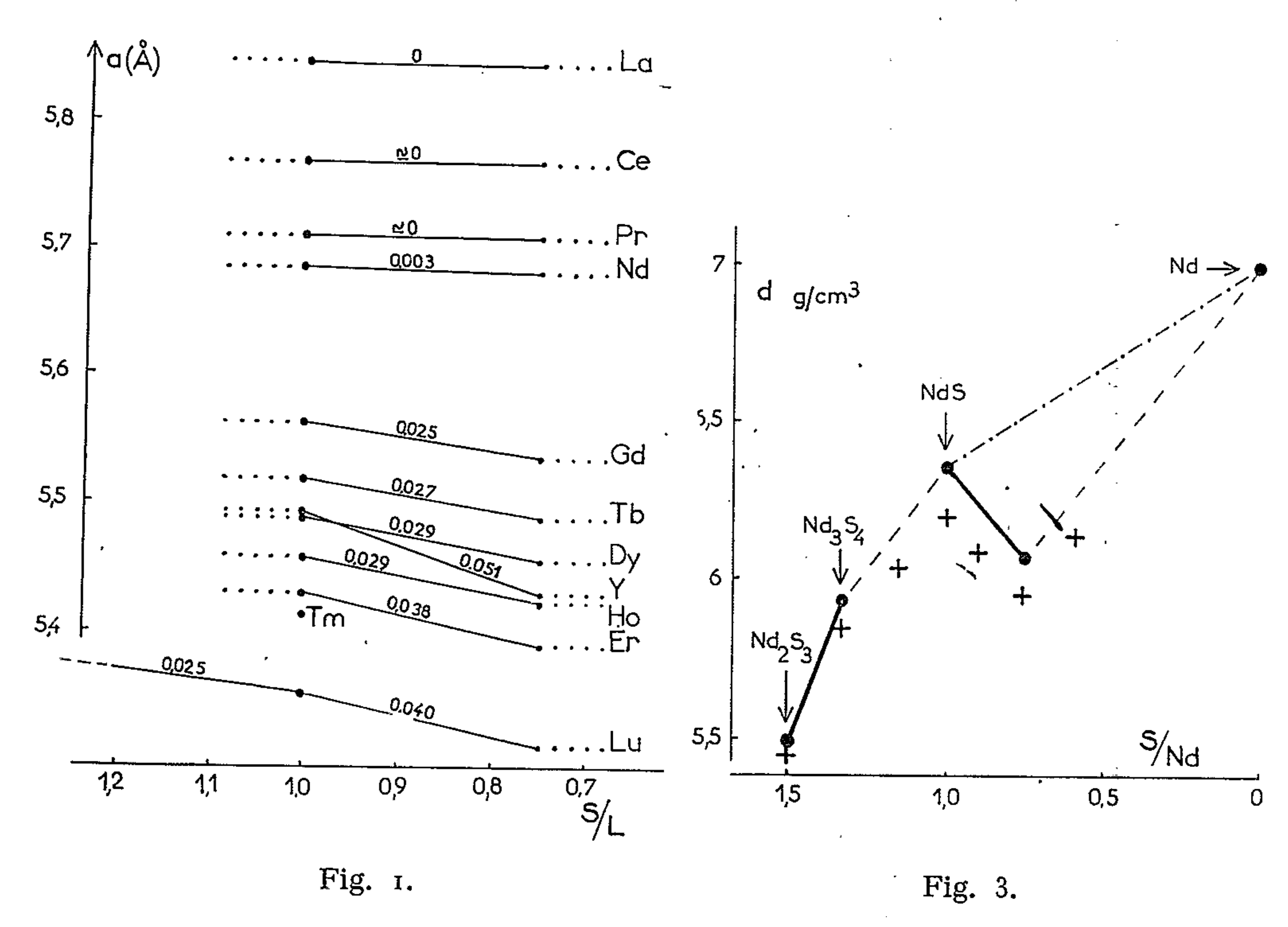


Fig. 1.

Fig. 3.

Fig. 1. — Variations des paramètres *a* des phases type NaCl en fonction de la composition. Les nombres donnent les grandeurs de ces variations, entre les compositions LS et $LS_{0,75}$ (et également $LuS_{1,25}$ et LuS), exprimées en angströms.

Fig. 3. — Masses spécifiques mesurées et calculées dans le système néodyme-soufre. Les valeurs expérimentales sont figurées par une croix, les valeurs théoriques par un cercle noir pour les composés définis, ou un trait continu pour les domaines d'homogénéité (type Th_3P_4 *à gauche*, type NaCl *à droite*). La masse spécifique des mélanges de phases est en traits discontinus. La masse spécifique calculée en l'absence de domaine d'homogénéité type NaCl est figurée en points-traits.

obtenus dans notre laboratoire [(2), (5), (6)] ou par d'autres auteurs [Iandelli, par exemple (4)].

Les conditions de formation du domaine d'homogénéité seront présentées ici dans le cas du système yttrium-soufre. Lorsque la préparation est effectuée en utilisant un net excès de métal par rapport à YS (tel que la composition soit par exemple $YS_{0,88}$), on obtient un mélange de deux

phases de structure cubique type NaCl. L'une est le monosulfure YS, l'autre possède un paramètre nettement plus petit. En poursuivant le chauffage pendant plusieurs heures, ce mélange de phases se transforme peu à peu en une phase unique, de type NaCl, et de paramètre intermédiaire entre ceux des deux phases précédentes. En partant d'autres proportions des éléments constituants on observe toujours les mêmes phénomènes. Finalement l'étude de la variation des paramètres en fonction de la composition prouve que le domaine d'homogénéité s'étend entre les limites YS et $YS_{0,75}$ (ou Y_4S_3).

Des essais effectués en ampoules scellées sous vide (entre 600 et 1200°C) soit par union directe des éléments, soit par action du métal sur le sul-

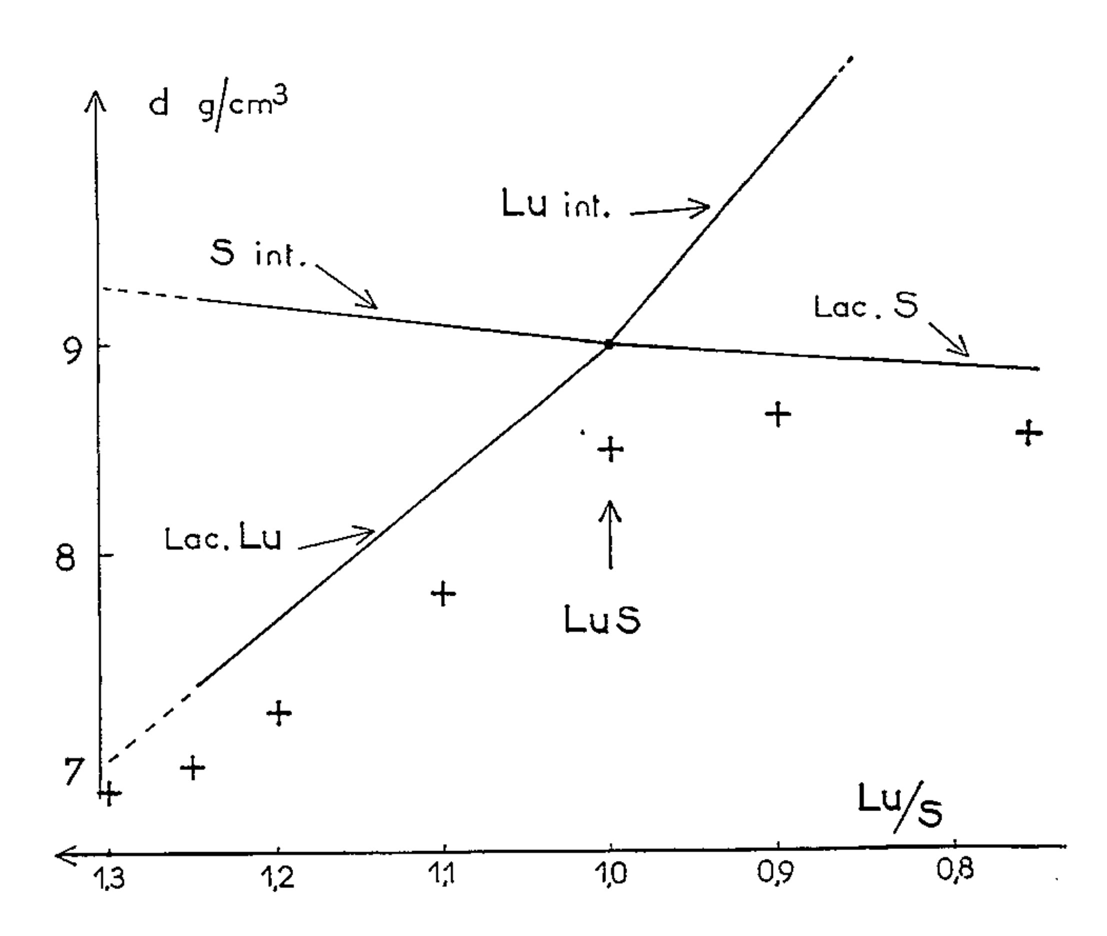


Fig. 2. — Masses spécifiques dans le domaine d'homogénéité type Na Cl du système lutécium-soufre :

-- mesurées;

— calculées suivant les diverses structures possibles : lacunes de soufre ou métal interstitiel *à droite* de Lu S, lacunes de lutécium ou soufre interstitiel *à gauche* de LuS.

fure Y_2S_3, sont restés sans résultats : on a seulement le monosulfure YS en présence d'un excès de métal. Le domaine d'homogénéité n'est donc stable qu'à température élevée.

Dans le cas du système Tm-S, la grande volatilité du thullium métallique nous a empêchée de préparer les divers termes d'un domaine d'homogénéité éventuel.

La figure 1 reproduit les variations des paramètres en fonction de la composition, pour les diverses terres rares trivalentes. De façon générale, les *limites* des domaines d'homogénéité semblent être toujours les mêmes, LS et L_4S_3. Seul le lutécium fait exception, la solution solide se poursuivant dans les régions plus riches en soufre, jusqu'à la composition $LuS_{1,25}$ environ. Cette limite supérieure n'est définie qu'approximativement en

se basant sur le critère d'homogénéité de phase. On observe cependant que le paramètre de la phase type NaCl continue à varier, au-delà de $LuS_{1,25}$ et jusqu'à $LuS_{1,33}$ environ, malgré l'apparition de la phase Lu_2S_3. Il est probable qu'étant donnée la lenteur des transformations déjà signalée plus haut, nous n'avons pu atteindre l'équilibre dans ce domaine de compositions.

La *variation* des paramètres dans l'intervalle LS-L_4S_3 est la plus grande avec l'yttrium ($\Delta a = 0{,}051$ Å), puis avec le lutécium ($\Delta a = 0{,}040$ Å entre LS et L_4S_3). Elle décroît peu à peu en remontant la série des terres rares, atteint 0,025 Å avec le gadolinium, et est de l'ordre des erreurs de mesure avec le néodyme. Nous ne pouvons donc affirmer, sur la seule base des variations de paramètres, que ce phénomène existe encore avec les éléments cériques, du lanthane au néodyme.

Les masses spécifiques ont été calculées suivant les divers mécanismes possibles : lacune de soufre ou insertion de métal pour les solutions solides LS-L_4S_3, lacune de métal ou insertion de soufre pour la solution solide $LuS_{1,25}$-LuS. La figure 2 reproduit les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir des paramètres cristallins dans le cas du système Lu-S. Des mesures analogues ont été faites dans tous les autres systèmes. Elles établissent que dans tous les cas ces solutions solides sont *lacunaires*. On a donc, en utilisant la notation de Rees :

pour les domaines LS-L_4S_3 : $L(S_{1-x}/\boxed{-})$;

pour le domaine LuS-$LuS_{1,25}$: $(Lu_{1-x}/\boxed{+})S$.

En ce qui concerne les éléments cériques, pour lesquels on n'observe pas de variation de paramètre entre les compositions LS et L_4S_3, on ne peut affirmer l'existence de domaines d'homogénéité à partir des observations cristallographiques. Cependant le calcul des masses spécifiques conduit à des valeurs assez différentes suivant qu'on a affaire à un mélange LS + métal ou à la solution solide LS_{1-x}. La figure 3, relative au cas du sulfure de néodyme, montre un net minimum de la densité expérimentale au voisinage de la composition $NdS_{0,75}$. De semblables résultats ont été obtenus dans les autres systèmes et semblent établir que les solutions solides existent pour toutes les terres rares cériques entre les compositions LS et L_3S_4.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) M. Guittard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, Comm. orale, avril 1964; *Ibid.*, 1964, p. 1693.

(2) L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard et J. Loriers, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 102, 1961, p. 102.

(3) Didchenko et Gortsema, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 863.

(4) Iandelli, in *Rare Earth Research*, 1961, p. 135.

(5) M. Patrie, *Thèse*, Université Pharmacie, 1957.

(6) J. Flahaut, M. Guittard, J. Loriers et M. Patrie, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2291.

(*Laboratoire Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau squelette hétérocyclique du type benzofuranno-pyronique.* Note (*) de Mme COLETTE DESCHAMPS-VALLET et M. CHARLES MENTZER, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du pyrocatéchol sur les hydroxy-4 α-pyrones-1.2 en milieu oxydant conduit à des dihydroxy-5.6 benzofuranno-pyrones d'un type non encore décrit dans la littérature.

Dans le cadre de nos recherches sur l'équilibre céto-énolique des α-pyrones du type 1, nous nous sommes demandés dans quelle mesure des arguments d'ordre purement chimique pouvaient être invoqués en vue d'une différenciation éventuelle entre les formes *a* et *b* :

1a ⇌ 1b

Il a pu être établi depuis longtemps déjà que les benzopyrones correspondantes 2 existent préférentiellement sous la forme *a* (1); par contre, dans le cas de l'hydroxy-4 paracotoïne 3, la possibilité d'une structure β-dicarbonylée du type *b* a été envisagée par certains auteurs.

2 3

Dans une récente mise au point, Wanzlick (2) a montré que le malonate d'isopropylidène ou acide de Meldrum 4 est capable de fixer une molécule de pyrocatéchol en milieu oxydant, de la façon suivante :

4 + pyrocatéchol —(−4H)→ 5

La substance 5 ainsi obtenue se présente sous forme de cristaux rouges, et sa stabilité semble due à la présence de deux groupements β-carbonylés en position 2 et 4 de la molécule 4 (3).

En remplaçant dans cette réaction l'acide de Meldrum par le dimédon 6 qui est normalement énolisé [([4]), ([5])], le produit de condensation obtenu 7 est instable et se transforme par tautomérie en un dérivé coumaronique incolore 8.

Le fait que les produits d'addition des hydroxy-4 coumarines 2 subissent une tautomérie analogue, en aboutissant à des dérivés apparentés à la wédélolactone 9 ([6]), est tout à fait en accord avec les données classiques concernant la présence, en position 4, d'un groupement énolique dans les molécules du type 2.

Partant de tels résultats, nous nous sommes demandés quel allait être le comportement des α-pyrones monocycliques 1 vis-à-vis de la réaction de Wanzlick. *A priori*, l'action du pyrocatéchol en milieu oxydant sur de telles pyrones pouvait conduire, soit à des substances colorées stables 10, soit au contraire à des dérivés incolores 11 :

L'expérience a montré qu'en traitant une solution d'α-pyrone de formule 1 ($R = CH_3$) par du pyrocatéchol en présence d'iodate de potassium, le liquide commence tout d'abord par se colorer en violet; mais les cristaux qui se déposent lentement au sein de cette solution sont incolores et correspondent à la structure 11 ($R = CH_3$), comme nous avons pu le montrer par la résonance magnétique nucléaire, ainsi que par les caractères chimiques de la substance obtenue. C'est plus particulièrement la réaction de Jurd ([7]), récemment généralisée par l'un de nous ([8]), qui nous a permis d'opter pour la formule 11. Cette réaction consiste à traiter le corps étudié par du dichlorodiphénylméthane, qui se fixe uniquement sur les molécules comportant dans leur structure la présence de deux groupements phénoliques ou énoliques situés en position 1-2 ou 1-3 ([9]).

Dans le cas qui nous intéresse, la fixation a eu lieu avec d'excellents rendements, conformément au schéma suivant :

11 + $Cl_2C(C_6H_5)_2$ ⟶ [formule] ou [formule]

12

C'est là un nouvel argument en faveur de la structure énolique *a* de la pyrone 1 (R = CH_3) qui peut dès lors être considérée véritablement comme l'hydroxy-4 méthyl-6 pyrone-1.2. Nous ne savons pas pour le moment dans quelle mesure il est possible d'étendre cette réaction à l'ensemble des α-pyrones hydroxylées en position 4. Des résultats positifs ont cependant été obtenus avec l'hydroxy-4 phényl-6 pyrone-1.2 (1 *a* : R = C_6H_5), qui a conduit, après action du pyrocatéchol en milieu oxydant, à la benzofuranno-pyrone 11 (R = C_6H_5), et de là au dérivé diphénylméthylène-dioxy correspondant 12 (R = C_6H_5).

Partie expérimentale. — *Dihydroxy*-5.6 (*méthyl*-6′ *α-pyrono*-3′.4′)-3.2 *benzofuranne* $C_{12}H_8O_5$; 11 (R = CH_3). — A une solution de 1,89 g (0,015 mol) de méthyl-6 hydroxy-4 α-pyrone 1 *a* (R = CH_3) [10], 1,1 g (0,01 mol) de pyrocatéchine et 6 g d'acétate de sodium cristallisé, dans 40 ml d'un mélange acétone/eau (1/1), on ajoute 1,4 g d'iodate de potassium et 3 g d'acétate de sodium cristallisé dissous dans 25 ml d'eau. Le mélange devient très rapidement violet foncé. Il s'en sépare petit à petit des cristaux rose violacé de 11 (R = CH_3), purifiés par cristallisation dans le mélange acétone/eau/diméthylformamide et traitement au noir animal; F 330°. Analyse : calculé %, C 62,07; H 3,47; trouvé %, C 61,85; H 3,54. Spectre ultraviolet : maximums à 215, 240 et 330 mμ; minimums à 232 et 275 mμ; infrarouge (pastille KBr) : bande OH à 3 250 cm^{-1}; =CO lactonique à 1680 cm^{-1}; bande C—O—C à 1220 cm^{-1}; groupement —CH_3 à 1350 cm^{-1}.

Dérivé diacétylé $C_{16}H_{12}O_7$: aiguilles beiges, F 183° (méthanol/acétate d'éthyle). Analyse du dérivé acétylé : calculé %, C 60,76; H 3,82; trouvé %, C 60,52; H 3,66. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$: 2 protons aromatiques non couplés (C n°s 4 et 7) à 7,50 et 7,85.10^{-6}; 1 proton hétérocyclique (C n° 5′), à 6,55.10^{-6}; 2 pics, l'un correspondant à 3 protons, l'autre à 6 protons

sont situés respectivement à 2,42 et 2,34 p.p.m.; on pense pouvoir les attribuer au groupement méthyle en 6′ pour le premier, et aux protons des groupements acétoxyles en 5 et 6 pour le second.

Diphénylméthylènedioxy-5.6 (méthyl-6′ α-pyrono-3′.4′)-3.2 benzofuranne $C_{25}H_{16}O_5$; 12 (R = CH_3). — 11 (R = CH_3) est chauffé avec un léger excès de l'ω-dichlorodiphénylméthane pendant 5 mn seulement, à 200°. Un dégagement d'acide chlorhydrique se produit à partir de 160°. Le mélange est refroidi, puis versé dans de l'acétone. Après concentration, 12 (R = CH_3) précipite; F 178° (méthanol/acétate d'éthyle). Analyse : calculé %, C 75,75; H 4,07; trouvé %, C 75,66; H 4,23.

Dihydroxy-5.6 (phényl-6′ α-pyrono-3′.4′)-3.2 benzofuranne $C_{17}H_{10}O_5$; 11 (R = C_6H_5). — Une solution acétonique analogue à la précédente contenant 2,82 g (0,015 mol) de phényl-6 hydroxy-4 α-pyrone 1 *a* (R = C_6H_5) abandonne un dépôt cristallin marron qu'on purifie par cristallisations dans le mélange acétone/eau/diméthylformamide. Cristaux jaunes, F 335°. Analyse : calculé %, C 69,39; H 3,43; trouvé %, C 69,35; H 3,71. Spectre ultraviolet : maximums à 212, 256 et 375 mμ; minimums à 232 et 311 mμ. Spectre infrarouge (pastille KBr) : bande OH à 3 500 cm^{-1}; =CO lactonique à 1700 cm^{-1}; bande C—O—C à 1220 cm^{-1}; noyau aromatique à 3 000 et 1510 cm^{-1}.

Dérivé diacétylé $C_{21}H_{14}O_7$, F 213° (acétone/méthanol). Analyse du dérivé acétylé : calculé %, C 66,67; H 3,73; trouvé %, C 66,39; H 3,73. Le spectre de R. M. N. n'a pu être étudié, faute d'un solvant deutéré approprié.

Diphénylméthylènedioxy-5.6 (phényl-6′ α-pyrono-3′.4′)-3.2 benzofuranne $C_{30}H_{18}O_5$; 12 (R = C_6H_5). — Même technique que celle décrite ci-dessus pour 12 (R = CH_3); F 253°. Analyse : calculé %, C 78,59; H 3,96; trouvé %, C 78,15; H 4,19. Spectre infrarouge (pastille KBr) : disparition de la bande OH à 3 500 cm^{-1}; bande C—O—C très intense à 1250 cm^{-1}.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) C. MENTZER et P. MEUNIER, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 10, 1943, p. 358.

(2) H. W. WANZLICK, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 313.

(3) Le spectre de R. M. N. dans $CDCl_3$ montre clairement les deux protons (C n° 3) à $3,67.10^{-6}$ et les six protons aliphatiques des deux groupements méthyles situés sur le C n° 6 à $1,8.10^{-6}$ (11).

(4) L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of complex molecules*, 2e édition, Methuen and Co Ltd, Londres, 1960, p. 142.

(5) K. NAKANISHI, *Infrared absorption spectroscopy*, Practical-Holden-Day, Inc., San Francisco, 1962, p. 65.

(6) H. W. WANZLICK, R. G. GRITZKY et H. HEIDEPRIEM, *Ber.*, 96, 1963, p. 305.

(7) J. JURD, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 872.

(8) C. DESCHAMPS-VALLET, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1963, p. 24.

(9) C. DESCHAMPS-VALLET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1181.

(10) F. FEIST, *Ann. Chem.*, 257, 1890, p. 253.

(11) M. DUGUAY, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle,*
63, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation par les periodates.* Note (*) de MM. **Daniel Burnel**, **Bernard Gournail** et **Léon Malaprade**, présentée par M. Paul Pascal.

L'un de nous, dans une Note précédente (1), a indiqué qu'on peut doser par iodométrie classique les iodates en présence des periodates, et ce, avec la sensibilité inhérente à l'iodométrie.

Pour le dosage des composés organiques utilisant leur oxydation par les periodates, on peut donc, au lieu de doser le periodate restant après oxydation, doser directement l'iodate formé. Nous l'avons vérifié dans le cas du glycol et du glycérol.

On peut espérer aussi doser de cette façon les composés minéraux réduisant les periodates en iodates.

La méthode est très sensible : En l'utilisant pour le dosage de 10^{-6} moles de glycol, on constate que la quantité d'iodate trouvée est supérieure (toutes corrections éventuelles faites) à celle qui correspondrait à une oxydation totale du glycol. Nous en concluons qu'en plus de l'iodate produit par oxydation d'une fraction du glycol, on dose également du periodate fixé sur le glycol non oxydé, et échappant de ce fait à la dissimulation par les molybdates. Cet effet passe inaperçu avec les solutions de concentrations habituelles, de l'ordre de M/10. La fixation par estérification d'acide periodique sur le glycol est d'ailleurs une hypothèse ancienne (2).

Une autre observation vient à l'appui de cette hypothèse : Le glycol et les tartrates neutres réagissent tous deux sur le periodate bipotassique avec libération d'ions OH^-, et la mesure des ions OH^- libérés permet de suivre approximativement la vitesse de la réaction, qui est beaucoup plus grande pour les tartrates que pour le glycol. Or, on constate que si à du periodate bipotassique on ajoute d'abord un léger excès de glycol, puis du tartrate, la vitesse de la réaction est la même que celle que donnerait le glycol seul, preuve que l'acide periodique, bloqué dans un composé avec le glycol, ne peut plus réagir sur le tartrate.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1982.

(2) P. Fleury et J. Courtois, *L'acide periodique, oxydant sélectif en Chimie organique; comparaison avec le tétraacétate de plomb.* (Rapport présenté au *VIIIe Conseil de Chimie Solvay*, 12 septembre 1950.)

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PÉTROGRAPHIE. — *La* rushayite, *lave ultrabasique nouvelle du Nyiragongo (Virunga, Afrique centrale)*. Note (*) de M. **Marcel E. Denaeyer**, présentée par M. Jean Orcel.

Le nom de *rushayite* est proposé pour une lave des pentes du Nyiragongo, essentiellement formée d'olivine et de mélilite, avec néphéline et augite très accessoires. Elle est comparée à la katungite de l'Ouganda. Ses paramètres sont IV.8.3.4 [(1)2.4'.2'.'2]. Elle peut être interprétée comme un produit de la réaction entre un magma basanitique et une carbonatite.

Sur les pentes sud-est du grand volcan Nyiragongo, une série de cônes secondaires forme une chaîne rectiligne le long d'un champ de fractures. Cette chaîne s'étend de la rive Nord du lac Kivu au pied du cône principal. C'est la chaîne du Rushayo. Ses appareils jalonnent la faille orientale d'un étroit fossé tectonique très profond (plus de 3 000 m) affectant le socle précambrien sous-jacent dissimulé sous le champ de laves. Ce fossé a été révélé récemment par un levé gravimétrique effectué le long de la côte nord du lac ([1]).

Plusieurs des cônes secondaires en question — à demi-submergés par des coulées récentes — ont émis des matériaux ultrabasiques dont la composition chimicominéralogique diffère notablement de celle des autres produits du Nyiragongo. Ces derniers appartiennent principalement à la famille des niligongites [([2]), ([3])] caractérisée par un rapport des alcalis voisin de l'unité et la présence pratiquement exclusive de feldspathoïdes (leucite, néphéline, kalsilite) associés à des clinopyroxènes et — fréquemment — à la mélilite; l'olivine y est presque toujours très accessoire ([4]).

Or, parmi les produits de la chaîne du Rushayo, figurent des roches (laves, bombes, scories) composées presque uniquement d'olivine, de mélilite, de minerai noir et de pérowskite et, très accessoirement, de néphéline et de clinopyroxène. Quoique pauvres en alcalis, elles sont toujours notablement plus riches en soude qu'en potasse. L'olivine y forme la majorité des phénocristaux, souvent corrodés et fissurés, parfois clastiques; la mélilite en constitue la pâte; celle-ci est plus ou moins chargée de minerai opaque associé à la pérowskite. L'augite peut apparaître irrégulièrement, en phénocristaux ou en microlites, et la néphéline subautomorphe n'existe que dans la pâte qui comprend aussi un peu de verre résiduel et de la calcite.

La composition de ces laves est comparable à celle de la katungite des volcans explosifs du Sud-Ouest de l'Ouganda, décrite par A. Holmes ([5]) Mais la katungite est un peu plus riche en alcalis et beaucoup plus en titane, et la potasse y prédomine fortement sur la soude. Il en résulte que son feldspathoïde est de la leucite ou un verre leucitique équivalent.

TABLEAU I.

	(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).
SiO_2	37,88	38,59	39,01	36,57	38,01	34,54
Al_2O_3	10,73	10,08	9,03	10,40	10,06	7,77
Fe_2O_3	5,18	2,82	2,42	3,91	3,58	7,17
FeO	6,46	6,89	6,05	4,62	6,01	4,74
MnO	0,31	0,27	0,27	0,27	0,28	0,27
MgO	12,69	19,54	22,48	15,95	17,67	12,18
CaO	16,70	14,15	14,61	19,34	16,20	15,94
Na_2O	3,75	2,84	2,25	2,58	2,86	1,39
K_2O	2,02	1,82	1,61	1,71	1,79	3,70
TiO_2	1,80	1,48	1,50	1,32	1,53	5,05
P_2O_5	1,13	1,22	0,96	1,09	1,10	0,95
H_2O^+	0,00	0,37	0,00	0,00	0,09	2,83
H_2O^-	0,26	0,23	0,15	0,49	0,28	1,32
CO_2	0,24	0,06	0,37	0,88	0,39	1,38
	99,15	100,36	100,71	99,13	99,85	99,23

Éléments mineurs, teneurs moyennes:

	Cr_2O_3.	V_2O_3.	Ga_2O_3.	NiO.	BaO.	SrO.	Li_2O.	Cl.	F.	S.
(5)	0,12	0,025	0,0008	0,06	0,04	0,085	tr.	0,02	–	0,065
(6)	0,02	0,04	–	0,10	0,21	0,20	tr.	0,01	0,16	0,19

(1) Rushayite du Rutoke, 'IV.8.2.4['2.'4.(2)3.2].
(2) Rushayite, bombe du Rushayo, IV.8.2'.4[1(2).4(5).2.'2].
(3) Rushayite à augite du Nyabusa, IV.(7)8.(2)3.'4[1'.(4)5.2.(1)2].
(4) Rushayite calcitifère, tuf du Gatwe, 'IV.(7)8.'3.4[(1)2.(4)5.(2)3.(1)2].
(5) Rushayite moyenne, IV.8.3.4[(1)2.4'.2'.'2].
(6) Katungite moyenne, IV.8(9).'2.2(3)[2.3'.'3.2].

Il a paru fondé à l'auteur de proposer le nom de *rushayite* pour les laves ultrabasiques spéciales de la chaîne du Rushayo afin de marquer à la fois les analogies et les différences entre celles-ci et les katungites ougandaises.

Le tableau I ci-dessus donne les compositions chimiques de quatre rushayites, leur composition moyenne et, pour comparaison, la composition moyenne des katungites ([6]). Les éléments mineurs figurent à la suite de ce tableau ainsi que les paramètres magmatiques.

L'hypothèse de la formation des katungites développée par A. Holmes ([6]) est celle de la réaction entre des roches granitiques ou leurs dérivés et une carbonatite, le granite étant supposé fournir la quantité exceptionnelle de potasse en même temps que la silice et l'alumine.

L'auteur de cette Note envisage une autre hypothèse pour les rushayites. Compte tenu: 1° du fait que l'extrusion des rushayites s'est effectuée le long d'une fracture très profonde se prolongeant vraisemblablement dans le manteau supérieur; 2° de l'existence, à proximité et à l'Ouest de la chaîne du Rushayo, de laves basanitiques normales, plus sodiques que potassiques (basanitoïdes et limburgites) associées aux kivites du massif

du Nyamuragira; 3° de l'existence de complexes carbonatitiques ([7]) et de petits massifs de syénites néphéliniques au Kivu, au voisinage des Virunga ([8]), on peut penser que la magmatogenèse des rushayites s'explique plus simplement par une réaction entre une lave basanitique et une carbonatite dolomitique.

Une tentative de vérification de la validité de cette hypothèse a été faite en partant de la composition chimique de la limburgite du Nahimbi (Nyamuragira) ([9]) simplifiée et réduite à ses éléments les plus importants, et en la combinant avec une quantité convenable (environ 50 %) de carbonatite dolomitique, également réduite à ses éléments essentiels.

Le tableau II donne : (1) la composition chimique simplifiée de la limburgite; (2) les nombres millimoléculaires correspondants; (3) la composition minéralogique virtuelle qu'on en déduit. En résolvant les équations suivantes :

$$a.\quad \underset{\text{Orthose}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{Anorthite}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{Dolomite}}{3\,CaMg(CO_3)_2}$$
$$= \underset{\text{Kalsilite}}{KAlSiO_4} + \underset{\text{Mélilite}}{(Ca_2MgSi_2O_7.Ca_2Al_2SiO_7)} + \underset{\text{Forstérite}}{Mg_2SiO_4} + 6\,CO_2^{\nearrow}$$

$$b.\quad \underset{\text{Albite}}{NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{Anorthite}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{Dolomite}}{3\,CaMg(CO_3)_2}$$
$$= \underset{\text{Néphéline}}{NaAlSiO_4} + \underset{\text{Mélilite}}{(Ca_2MgSi_2O_7.Ca_2Al_2SiO_7)} + \underset{\text{Forstérite}}{Mg_2SiO_4} + 6\,CO_2^{\nearrow};$$

$$c.\quad \underset{\text{Anorthite}}{CaAl_2Si_2O_8} + \underset{\text{Diopside}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{Dolomite}}{2\,CaMg(CO_3)_2}$$
$$= \underset{\text{Mélilite}}{(Ca_2MgSi_2O_7.Ca_2Al_2SiO_7)} + \underset{\text{Forstérite}}{Mg_2SiO_4} + 4\,CO_2^{\nearrow};$$

$$d.\quad \underset{\text{Diopside}}{CaMgSi_2O_6} + \underset{\text{Calcite}}{CaCO_3} = \underset{\text{Akermanite}}{Ca_2MgSi_2O_7} + CO_2^{\nearrow}$$

et en tenant compte des minéraux virtuels non transformés, on obtient la composition de la colonne (4). Enfin, la colonne (5) donne la composition de la rushayite du volcan Gatwe, elle aussi réduite à ses minéraux essentiels, et dont les pourcentages ont été calculés en transformant en poids leurs volumes respectifs obtenus par comptage ponctuel.

TABLEAU II.

	(1).	(2).	(3).		(4).			(5).	
SiO_2....	51,41	857	Or	7,23	Kalsilite	3,33	10,70	9,4	(néphéline)
Al_2O_3...	13,44	131	Ab	6,29	Néphéline	7,37			
MgO....	16,11	403	An	23,91	Akermanite	48,71	67,80	66,4	(mélilite)
CaO....	15,81	282	Né	5,68	Gehlénite	19,09			
Na_2O....	2,01	32	$CaSiO_3$	22,74	Forstérite	21,50		24,2	(olivine)
K_2O....	1,22	13	$MgSiO_3$	19,60		100,00		100,00	
	100,00		Mg_2SiO_4	14,49					
				99,94					

L'accord entre les nombres des colonnes (4) et (5) semble satisfaire à l'hypothèse proposée.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) P. EVRARD et L. JONES, *Mém. Acad. Roy. Sc. Outre-Mer*, Bruxelles, 8°, nouv. série, 15, fasc. 5, 1963.

(2) A. LACROIX, *Classification des roches éruptives*, Paris, 1933, in *Contribution à la connaissance de la composition chimique et minéralogique des roches éruptives de l'Indochine* (*Bull. Serv. géol. Indochine*, 20, fasc. 3, Hanoï, 1933).

(3) M.-E. DENAEYER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 80.

(4) TH. G. SAHAMA, *Trans. Edinburgh Geol. Soc.*, 19, I, 1962, p. 1-28.

(5) A. HOLMES, *Geol. Mag.*, 74, 1937, p. 200-219.

(6) A. HOLMES, *Amer. Miner.*, 35, 1950, p. 772-792.

(7) A. MEYER et P. DE BÉTHUNE, *Bull. Serv. Géol. Congo belge*, n° 8, fasc. 5, Léopoldville, 1958.

(8) M.-E. DENAEYER, *Mém. Acad. Roy. Sc. col.*, 8°, nouv. série, 9, fasc. 2, 1959.

(9) R. A. HIGAZI, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 65, 1954, p. 39-70.

(*Laboratoire de Minéralogie et de Pétrographie de l'Université de Bruxelles,*
50, *avenue Fr.-Roosevelt, Bruxelles,* 5e, *Belgique.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Les courants de turbidité, les coulées boueuses et les glissements : résultats d'expériences.* Note (*) de MM. **Louis Dangeard**, **Claude Larsonneur** et **Claude Migniot**, présentée par M. Jean Orcel.

Des essais ont permis de différencier courants de turbidité, coulées boueuses et glissements en fonction de la concentration. Courants de turbidité et coulées boueuses ne conservent leurs caractéristiques que pour des vitesses n'entraînant pas de mélange à l'interface. Franchie cette limite qui dépend directement de la viscosité, les premiers se diluent et les secondes engendrent des courants de turbidité.

Dans le cadre des essais expérimentaux destinés à fournir des éléments de base aux géologues et aux observateurs sous-marins ([1]), nous avons étudié les modalités du tassement des sédiments fins en milieux aqueux ([2]), puis nous avons entrepris des recherches sur le mode de propagation sous l'eau de suspensions vaseuses plus ou moins concentrées. Ces études qui viennent compléter les expériences fondamentales de P. H. Kuenen ([3]), ont été réalisées dans un canal vitré inclinable de 12 m de long, de 0,60 m de haut et de 0,40 m de large ([4]).

1. *Courants de turbidité, coulées boueuses et glissements sur fond horizontal.* — De nombreux essais ont d'abord été faits avec la vase de l'Aiguillon (diamètre moyen, 1 μ) afin de différencier courants de turbidité, coulées boueuses et glissements. Le courant de turbidité apparaît pour de très faibles concentrations (0,5 g/l), mais la vitesse de propagation n'est pas, dans nos conditions d'expériences (hauteur d'eau, 40 cm), supérieure à 1 cm/s sur fond horizontal et la moindre perturbation entraîne sa dilution et sa disparition.

Pour des suspensions plus denses (concentrations inférieures à 100 g/l) la vitesse initiale augmente en fonction de la concentration et se calcule aisément [C. Migniot ([4])]. La viscosité est alors très faible (inférieure à 20 cP) et la vitesse de propagation du courant décroît lentement en fonction de la distance parcourue (*fig.* 1). Une augmentation du volume de suspension ne modifie pas cette loi, mais la présence d'une plus grande masse de matériaux permet d'entretenir le mouvement sur une plus grande distance.

Au-dessus de 100 g/l environ, la cohésion de la suspension augmente (la viscosité à 200 g/l est de 100 cP), ce qui tend à diminuer les effets de pression conditionnés par les différences de densité entre les deux fluides. Les vitesses relevées au départ augmentent alors plus lentement en fonction de la concentration et atteignent une valeur constante voisine de 40 cm/s pour des concentrations de l'ordre de 250 g/l. Au cours de la propagation du courant, la diminution des vitesses est d'autant plus importante que la concentration est plus forte (*fig.* 1).

Pour les suspensions dont les viscosités sont comprises entre 150 et 2 000 cP (*fig.* 2) les forces de cohésion deviennent prépondérantes sur les forces de gravité et la diminution de la vitesse du courant au cours de sa propagation est très rapide (*fig.* 1) : c'est le domaine des coulées boueuses. On passe donc des courants de turbidité aux coulées à partir d'un seuil critique de concentration qui dépend du matériau utilisé.

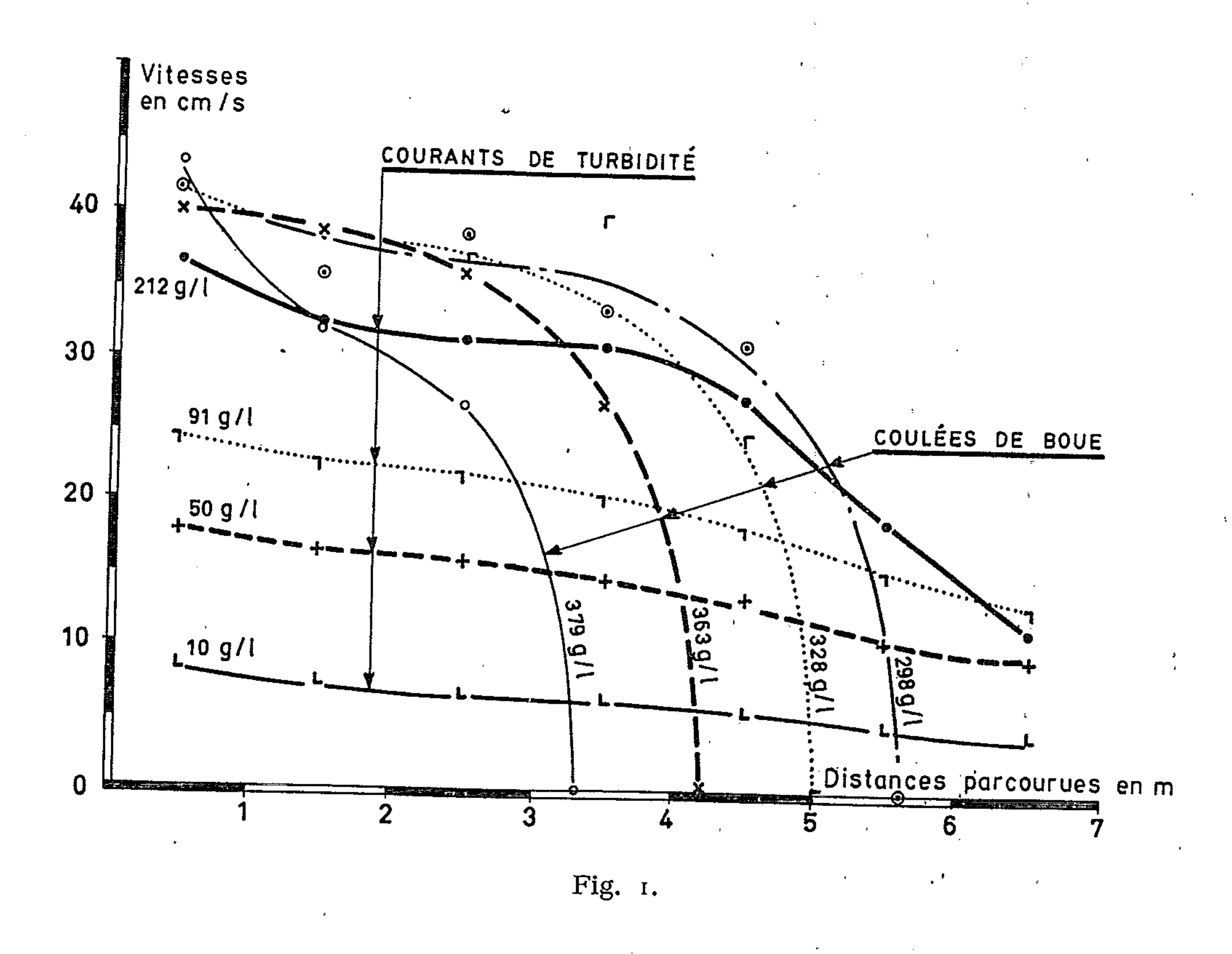


Fig. 1.

Ce seuil se situe à environ 250 g/l pour la vase de l'Aiguillon et à 375 g/l pour une suspension de kaolin industriel ayant un diamètre moyen de 4,5 μ.

Lorsque la concentration est supérieure à 450 g/l la viscosité devient très élevée et il n'y a plus de coulée boueuse. La vase qui devient rigide peut se maintenir avec un talus vertical et il faut alors surcharge ou perturbation pour entraîner un glissement, avec éboulements de blocs de vase qui s'individualisent et qui ne se diluent pratiquement pas (*fig.* 4). Sur la courbe de la figure 2 qui donne la variation de la viscosité en fonction de la concentration, les domaines propres aux courants de turbidité, aux coulées boueuses et aux glissements apparaissent clairement.

Cette différenciation peut encore être précisée dans nos expériences par l'étude des dépôts respectifs sur un substratum horizontal. Les courants de turbidité se propagent loin et l'épaisseur de leurs dépôts reste constante. Ceux-ci ne sont ni ridés, ni craquelés et possèdent un triage granulométrique caractéristique. La coulée boueuse se propage d'autant moins loin que la

concentration est plus forte; elle ne provoque pas de triage particulier et l'épaisseur des dépôts diminue d'amont en aval. La pente de ceux-ci définie par tg α(α étant l'angle moyen des dépôts) tend vers zéro pour des

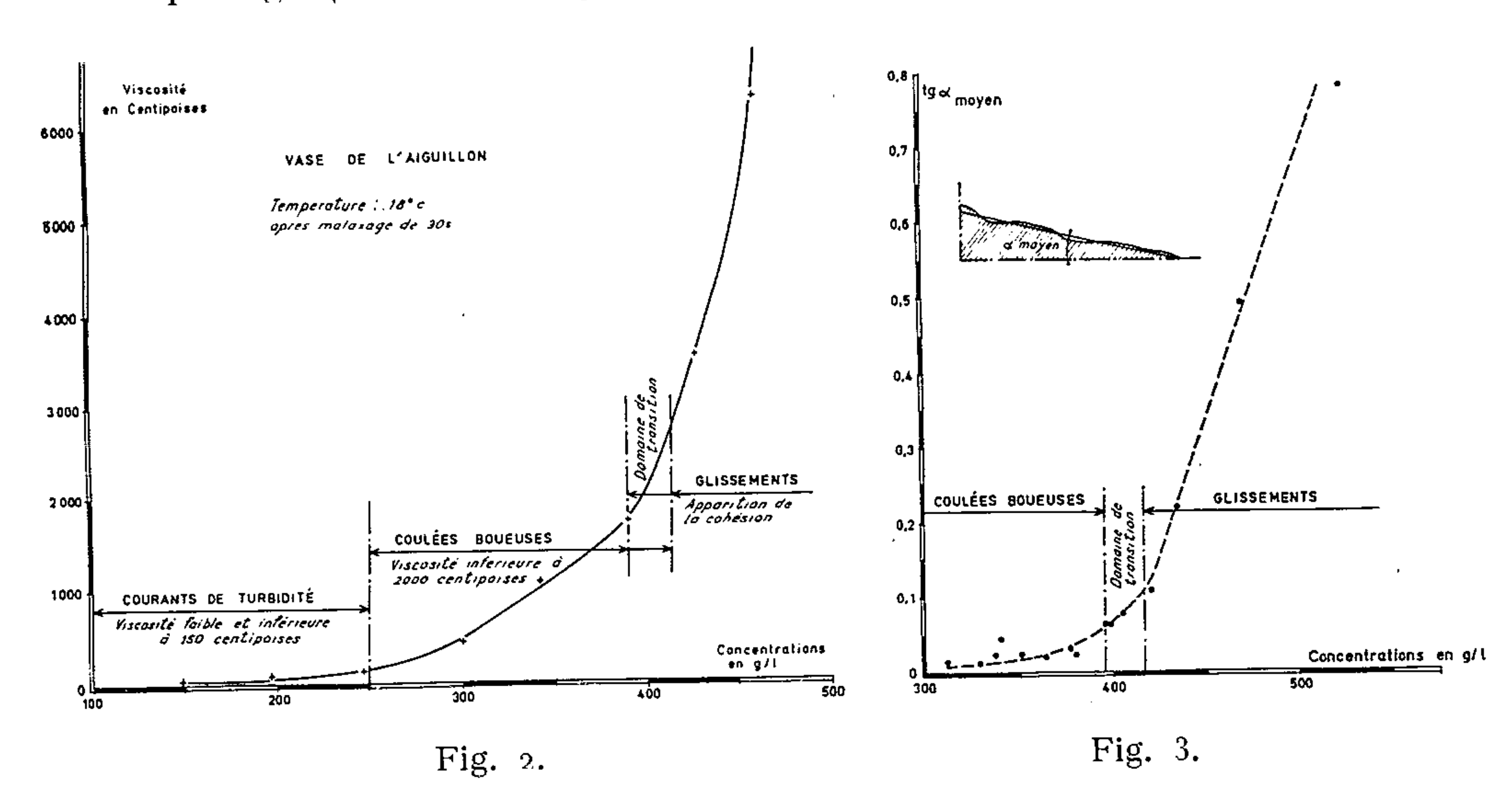


Fig. 2.

Fig. 3.

concentrations inférieures à 250 g/l (courants de turbidité) et vers l'infini pour des concentrations de l'ordre de 550 à 600 g/l (*fig.* 3) qui peuvent engendrer des glissements. Après stabilisation, une coulée boueuse présente

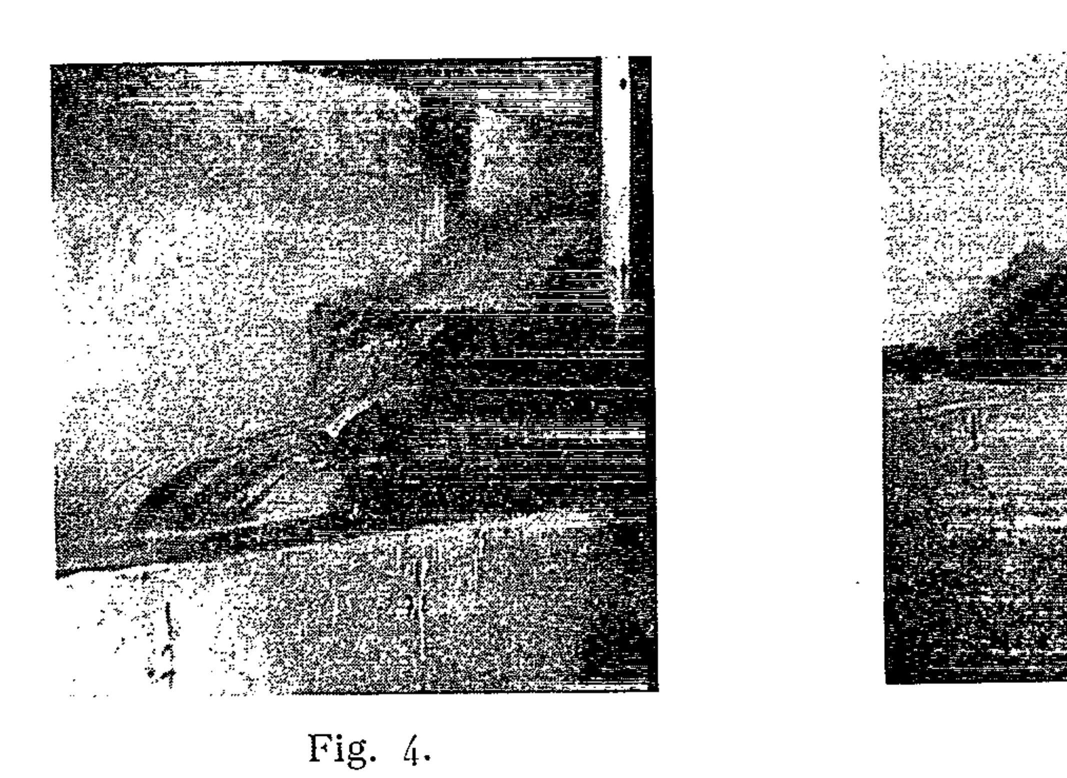


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 4. — Concentration initiale : 493 g/l. Glissement.

Fig. 5. — Concentration initiale : 328 g/l. Courant de turbidité engendré par une coulée.

une surface irrégulière, souvent ridée (rides convexes parallèles au front de la coulée) ou craquelée (fissures perpendiculaires au sens de propagation et radiales en tête de la coulée) ([5]).

2. *Effets de dilution; courant de turbidité engendré par une coulée.* — Des expériences en canal inclinable ont montré que la vitesse d'un courant de turbidité ne peut pas croître au-delà d'une certaine limite sans que

celui-ci subisse une dilution dont l'importance augmente avec la vitesse du courant. C'est ce qui explique qu'expérimentalement et en nature [H. Duquennois (6)] les vitesses relevées n'atteignent qu'exceptionnellement 1 m/s.

La stabilité à l'interface étant proportionnelle à la viscosité, les coulées boueuses peuvent sur des fonds inclinés se propager sans dilution avec des vitesses supérieures à celles des courants de turbidité. Cependant, au-dessus d'une certaine vitesse critique et compte tenu de la concentration, un mélange se produit à la limite supérieure de la coulée, ce qui donne naissance à un courant de turbidité qui la suit avec un certain retard (*fig.* 5). Lorsque la coulée s'arrête, le courant qui en est issu la rejoint puis la dépasse et continue sa propagation sur une longue distance. La densité de ce courant est d'autant plus faible que la viscosité de la coulée qui l'engendre est plus forte et, au-dessus de 450 g/l, la cohésion interne est telle qu'expérimentalement nous n'avons pas observé de dilution à l'interface. La masse vaseuse glisse, s'écroule et se fragmente sans qu'il y ait remise en suspension des particules élémentaires.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) Expériences réalisées au Laboratoire Central d'Hydraulique de France pour le compte du C. N. R. S. et sous la direction de MM. L. Dangeard et A. Rivière.

(2) L. Dangeard, C. Migniot, Cl. Larsonneur et P. Baudet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5935.

(3) Ph. H. Kuenen, *Leidse Geol. Mededel.*, 8, 1937, p. 327-335; *Soc. Paleontologists Mineralogists, Spec.*, n° 2, 1951, p. 14-33.

(4) C. Migniot, *L. C. H. F., Bur. Centr. Ét. Équip. Out. Mer*, juillet 1958.

(5) Les mesures de viscosité ont été effectuées au viscosimètre Brookfield pour une vitesse de rotation du rotor de 60 t/mn.

(6) H. Duquennois, *Électr. Gaz d'Algérie*, C. R. n° 2, août 1955.

(*Laboratoire Central d'Hydraulique de France,*
10, *rue Eugène-Renault, Maisons-Alfort, Seine*
et *Centre de Géologie marine,*
Faculté des Sciences de Caen, Calvados.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude préliminaire sur l'activité enzymatique des lutoïdes du latex d'*Hevea brasiliensis. *Analogie avec les lysosomes.* Note (*) de M. **Serge Pujarniscle**, transmise par M. Georges Champetier.

Divers résultats expérimentaux permettent d'envisager que les lutoïdes du latex d'*Hevea brasiliensis* pourraient correspondre aux lysosomes de la cellule animale.

Homans et Van Gils ([1]), en 1948, montrèrent la présence dans le latex non dilué d'un groupe de particules qu'ils baptisèrent « lutoïdes ». Ce sont, après les particules de caoutchouc, les plus abondantes du latex et elles

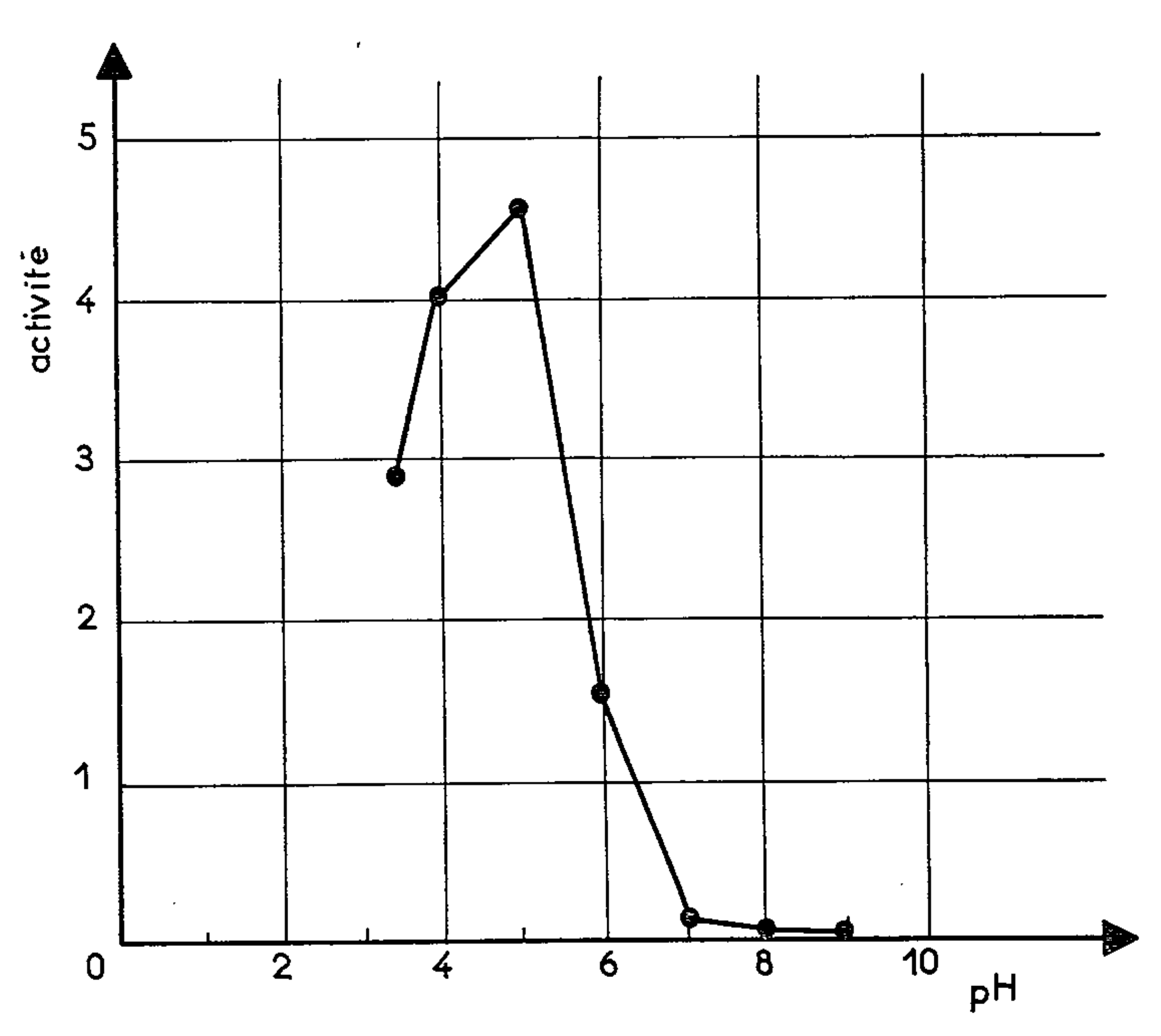


Fig. 1. — Activité phosphatasique des lutoïdes en fonction du pH; l'activité phosphatasique maximale apparaît pour un pH de l'ordre de 5.

se sédimentent aisément par centrifugation à basse vitesse. Divers auteurs [([2]), ([3]), ([4])] en ont étudié les aspects morphologiques toutefois leurs fonctions biologiques dans la cellule laticifère restent encore très obscures bien qu'Archer et coll. ([5]) aient montré que ces particules possèdent une activité phosphatasique. Une étude plus approfondie de cet enzyme et certains autres résultats nous ont conduit à émettre l'hypothèse d'une analogie entre ces particules et les lysosomes de la cellule animale.

Les lutoïdes ont été séparés du latex selon la technique d'Archer et coll. ([5]) en augmentant toutefois le nombre de lavages afin de les purifier au maximum. La phosphatase a été dosée en utilisant le phosphate de *p*-nitro-

phényle comme substrat. Les incubations ont été effectuées à 30°C pendant 10 mn, soit en présence d'un tampon acétate-borate-cacodylate 0,1 M [7], lequel couvre une gamme de pH allant de 3,5 à 9,0, soit, par la suite en présence d'un tampon acétate 0,1 M de pH 5,0. Les activités sont exprimées en nombre de micromoles de *p*-nitrophénol libérées en 10 mn, soit par millilitre de suspension de lutoïde, soit par milligramme d'azote protéique.

Comme on le constate dans la figure 1, l'activité de la phosphatase des lutoïdes est maximale pour un pH compris entre 4 et 5 : il s'agit donc effectivement d'une phosphatase acide.

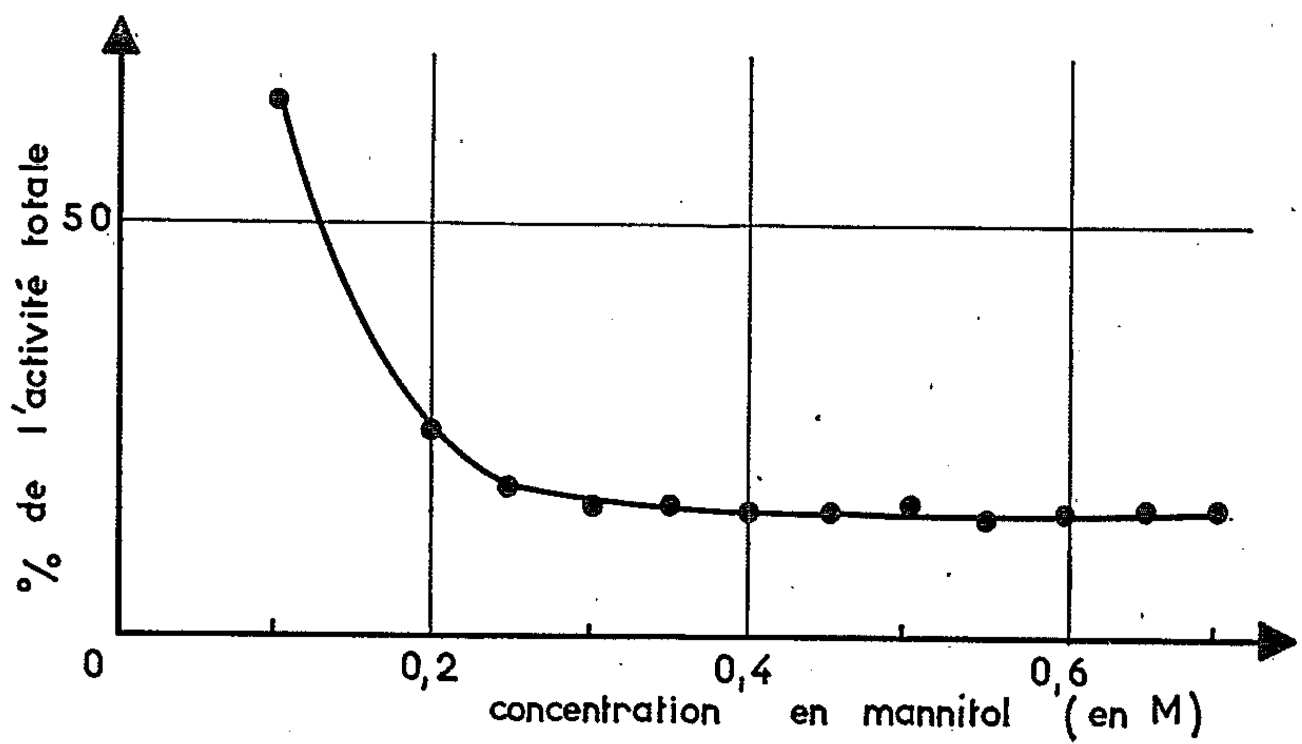


Fig. 2. — Activité phosphatasique du latex en fonction de la concentration en mannitol; l'activité phosphatasique augmente considérablement pour une concentration en mannitol inférieure à 0,3 M/l.

Nous avons vérifié que cette phosphatase est inhibée par le fluorure de sodium (inhibition de 75 % environ pour 1.10^{-3} M de fluorure de sodium) tandis que la cystéine est sans action.

Les lutoïdes sont relativement labiles et perdant leur intégrité morphologique, ils libèrent dans le milieu la phosphatase acide. Nous avons donc étudié la lyse de ces particules qui peut être obtenue de diverses façons :

a. par un vieillissement des particules conservées à 0°C (tableau I).

TABLEAU I.

Influence du vieillissement sur l'activité phosphatasique des lutoïdes.

pH du milieu (*) (tampon acétate 0,1 M).	Activité des lutoïdes fraîchement préparés (act./ml de suspension de lutoïdes).	Activité des lutoïdes après 3 jours de stockage à 0°C (act./ml de suspension de lutoïdes).
3,6	0,23	1,23
4,0	0,57	1,40
4,5	1,04	1,82
5,0	1,25	2,17
5,5	1,23	2,11

(*) Toutes les incubations ont été faites en milieu mannitol 0,4 M.

b. par dilution des lutoïdes dans l'eau ou en incubant ces particules en présence d'un détergent non ionique comme le triton X 114 ([8]) (tableau II);

TABLEAU II.

Action de la dilution et du triton X 114 *sur l'activité phosphatasique des lutoïdes.*

	Activité en milieu mannitol 0,4 M et à pH 5 (act./ml de lutoïdes).
Lutoïdes	4,08
Lutoïdes dilués 10 fois	12,63
Lutoïdes + 0,06 % de triton X 114	13,45

c. par incubation dans des solutions de tonicités différentes (*fig.* 2).

Afin de démontrer l'origine particulaire de la phosphatase acide, le latex a été fractionné par centrifugation en deux parties : une fraction lourde contenant les lutoïdes et un surnageant. Sur chacune de ces fractions on a mesuré l'activité spécifique (activité par milligramme d'azote protéique) de la phosphatase immédiatement dosable, (en milieu mannitol 0,3 M à pH 5) et celle de la phosphatase libérée après traitement de la suspension, au même pH, par le triton X 114 (0,1 %), les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Activité spécifique de la phosphatase dans le latex.

	I. Activité spécifique de la phosphatase acide immédiatement dosable.	II. Activité spécifique de la phosphatase acide après traitement au triton.	Rapport $\frac{II}{I}$.
Latex entier	4,86	21,14	4,3
Surnageant	5,68	6,99	1,2
Lutoïdes	23,82	97,58	4,1

Il ressort de ces résultats que l'activité spécifique de la phosphatase est beaucoup plus importante dans la fraction lourde que dans le surnageant où l'activité est due presque exclusivement à l'enzyme libre.

De plus, nous avons pu caractériser dans la fraction lourde du latex la peroxydase et la DOPA-oxydase déjà mises en évidence par Hsia ([9]), en outre des activités β-glucosidase, ribonucléase et désoxyribonucléase ont été également mises en évidence; toutefois ces deux dernières activités pourraient être simplement dues à la présence d'une phosphodiestérase.

Si l'on excepte les deux oxydases citées plus haut, la fraction lutoïdique se caractérise par la présence d'hydrolases et notamment de la phosphatase acide dont la mise en évidence est facilitée par des traitements entraînant

la lyse des particules, soit en présence d'une solution hypotonique, ce qui laisse supposer un éclatement dû aux forces osmotiques, soit par un détergent, ce qui implique la nature lipoprotéique de la membrane.

D'après leur comportement et leur activité les lutoïdes semblent donc voisins des lysosomes de la cellule animale (10) et il est fort probable qu'il existe une proche parenté entre ces deux types de particules.

(*) Séance du 30 août 1965.

(1) L. N. S. HOMANS et G. O. VAN GILS, *Nature*, 161, 1948, p. 177.
(2) J. RUINEN, *Ann. Bogorienses*, I, Part. 1, 1950, p. 27.
(3) TH. G. F. SCHOON et K. L. PHOA, *Arch. Rubbercult.*, 23, 1956, p. 195.
(4) W. A. SOUTHORN, *Proceeding of the Nat. Rub. Res. Conf. K. L.*, 1960, p, 766.
(5) B. L. ARCHER, B. G. AUDLEY, E. G. COCKBAIN et G. P. MC SWEENEY, *Biochem. J.*, 89, 1963, p. 565.
(6) D. A. BESSEY, O. H. LOWRY et M. J. BROCK, *J. Biol. Chem.*, 164, 1946, p. 321.
(7) C. DE DUVE, J. BERTHET, H. G. HERS et L. DUPRET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1242.
(8) R. WATTIAUX et C. DE DUVE, *Biochem. J.*, 63, 1956, p. 606.
(9) R. C. H. HSIA, *I. R. I. Trans.*, 34, 1959, p. 267.
(10) C. DE DUVE, *Dans Subcellular particles*, Ronald Press, New York, 1959, p. 128.

*(Laboratoire de Physiologie végétale O.R.S.T.O.M.,
Centre d'Adiopodoumé, B. P. nº 20, Abidjan, Côte-d'Ivoire.)*

ENZYMOLOGIE. — *Structure du centre actif de l'anhydrase carbonique.* Note (*) de Mme **Alma Dobry-Duclaux**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'anhydrase carbonique contient dans son centre actif un atome de zinc qui forme avec deux imidazoles histidiniques un chélate du type $[Zn^{++}(Im^{-})_2]^0$. Le chélate synthétique analogue de zinc et d'imidazole absorbe réversiblement dans l'eau le CO_2 gazeux. La réaction consiste dans la rupture et le rétablissement de la liaison entre le métal et la fonction $> N^-$ ($>$ NH ionisé d'imidazole), avec apparition ou disparition d'un anion compensateur de la charge du chélate. Les conditions de pH nécessaires pour obtenir ce type de chélate expliquent la spécificité du zinc dans l'anhydrase.

L'anhydrase carbonique contient dans son centre actif un atome de zinc; la nature chimique des ligants est restée inconnue jusqu'à présent. Or le sel de Roussin, $[Fe_4S_3(NO)_7]$ K permet, comme je l'ai montré [1] de distinguer entre les ligants azotés et non azotés, par lesquels le métal est chélaté à l'enzyme. Les résultats obtenus à l'aide de cet inhibiteur sont les suivants : le sel de Roussin est compétitif avec le bicarbonate et donne une inhibition par couplage par rapport au CO_2.

On peut envisager deux modes de fixation de sel de Roussin sur l'enzyme : soit sur le chélate du zinc du centre actif, soit sur une fonction azotée du centre actif, non impliquée dans la formation du chélate. Seul le premier mode de fixation permet d'expliquer toutes les propriétés de l'anhydrase carbonique.

Davis a montré [2] que l'effet inhibiteur des sels sur l'anhydrase carbonique n'est pas compétitif avec le substrat (CO_2) dans le sens de l'hydratation. J'ai complété ces données, en étudiant l'effet des sels dans le sens inverse de la réaction (déshydratation). Dans ce sens, l'inhibition est compétitive avec le substrat (bicarbonate). On sait depuis les travaux de Roughton [3] que c'est l'anion qui est responsable de l'effet inhibiteur. Il s'ensuit que les anions entrent en compétition avec le bicarbonate, en agissant sur une fonction du centre actif qui est absente dans le sens inverse de la réaction.

En supposant que le zinc est chélaté à l'enzyme par les imidazoles histidiniques, j'ai étudié également la zone de formation et les propriétés des chélates de métaux bivalents et d'imidazole du type $[Me^{++}(Im^{-})_2]^0$ (I), dont certains ont été décrits récemment [[4], [5], [6]]. Ces chélates se forment par addition progressive de soude à partir des complexes classiques $[Me^{++}(Im)_2]\ X_2^-$ (II), où X^- est un anion monovalent. Dans ces chélates les deux atomes d'azote de chaque imidazole sont liés au métal, l'un des ligants étant la fonction imidazolium, l'autre le groupe $>$ NH déprotonisé, ce qui entraîne la suppression de la charge globale du chélate, donc de l'anion compensateur de cette charge. L'ionisation du groupe $>$ NH est induite par le métal; et le pH, à partir duquel elle se produit, dépend

de la nature du métal. La zone de formation des chélates (I) débute : pour celui du zinc à pH 6,3; pour celui du cobalt à pH 8,4 et pour ceux des Ni, Mn, Cd, Cu à des pH > 9. Dans le chélate du zinc, le métal est placé dans le centre d'un tétraèdre, dont les sommets sont occupés par les atomes d'azote de l'imidazole ([4]).

Le chélate de zinc (I), suspendu dans l'eau, réagit avec le CO_2 gazeux. La quantité de CO_2 consommée dépend de la pression partielle de CO_2 et de la constitution globale du chélate, c'est-à-dire du pourcentage des ligants N^-. Le chélate formé à $pH \geqq 8$, de formule (I), consomme 2 moles CO_2; celui à pH 7,0, de formule globale intermédiaire entre (I) et (II), en consomme 1,6 moles et celui à pH 6,5 seulement 0,5 mole par mole de complexe (à pression de CO_2 égale à 1 atm et à 22°). Au fur et à mesure de l'absorption de CO_2, le chélate se dissout. Le pH final est 6,2. La réaction est réversible : il suffit de laisser passer de l'air au travers de la solution limpide pour que le chélate primaire reprécipite.

J'admets que le zinc forme avec l'imidazole histidinique de l'anhydrase carbonique un chélate analogue au chélate (I). La réaction correspondrait alors au mécanisme suivant :

$$[\text{N}^-,\text{N}\ \text{Zn}^{++}\ \text{N}^-,\text{N}] \underset{-CO_2}{\overset{+CO_2}{\rightleftharpoons}} [\text{N}^-\ CO_2\ \text{Zn}^{++}\ \text{N}^-] \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} \quad (1),\ (2)$$

$$[\text{N}^-\ HCO_3^-\ \text{Zn}^{++}\ \text{NH}] \underset{+HCO_3^-,\,-OH}{\overset{+OH^-,\,-HCO_3^-}{\rightleftharpoons}} [\text{N}^-\ OH^-\ \text{Zn}^{++}\ \text{NH}] \quad (3)$$

Pour satisfaire à la structure tétraédrique du chélate, le zinc serait placé entre deux cycles d'imidazole histidinique, superposés et orientés de façon que les quatre sommets du tétraèdre soient occupés par les atomes d'azote.

La réaction comporterait au moins trois étapes : (1) l'addition de CO_2, (2) l'addition d'eau, provoquant la rupture de la liaison du zinc avec $> N^-$ et la neutralisation de celui-ci et (3) la substitution par l'ion OH^- de l'ion bicarbonate.

Ce qui est particulier dans ce schéma, c'est la participation à la réaction d'une fonction, dont la forme ionisée (basique) conduit, par une réaction interne, à la suppression de la charge globale du chélate, donc à la suppression d'un anion compensateur, susceptible d'un échange contre l'ion bicarbonate ou l'ion roussinate ou un autre anion inhibiteur. Par contre, la neutralisation de cette fonction conduit à l'apparition d'une charge globale du chélate et à l'apparition d'un anion compensateur.

Or Lindskog d'une part ([7]) et Kernohan d'autre part ([8]) ont montré que l'enzyme possède un groupe ionisable, de pK environ 7, dont la forme acide est active dans la réaction de déshydratation et la forme basique dans celle de l'hydratation. Ceci est en accord entier avec le schéma proposé. Même le pK du groupe $> N^-$ dans le chélate correspond entièrement au pK de la fonction ionisable de l'enzyme.

Le mode d'action des anions ou des inhibiteurs connus de l'anhydrase, tels que le cyanure, le sulfure, les sulfonamides, etc. est également en accord avec le schéma proposé. Ce schéma permet également de comprendre la spécificité du zinc, car c'est le seul métal qui abaisse le pK de l'ionisation du groupe $>$ NH d'imidazole jusqu'à 7, valeur compatible avec la zone de pH physiologique. Il est à noter que la structure spatiale des chélates du type (I) n'est pas nécessairement identique. Si celui de zinc est tétraédrique, celui de nickel est coplanaire ([5]). Il se peut que la disposition des restes d'imidazole dans le centre actif soit telle, qu'elle est incompatible avec une structure différente de la structure tétraédrique.

D'après le mécanisme proposé, on peut comprendre l'incapacité des agents chélatants d'enlever le zinc de l'enzyme à des pH > 6. En effet, le zinc étant intercalé entre deux cycles d'imidazole, l'accès au zinc est stériquement barré. Par contre, l'accès devient possible quand les liaisons avec les deux $> N^-$ sont rompues par acifidication du milieu, les cycles d'imidazole acquérant une certaine liberté de rotation.

La participation de l'imidazole histidinique dans la réaction, catalysée par l'anhydrase carbonique, a été déjà envisagée, sans être acceptée ([7]). D'abord, la nature azotée des ligants du zinc n'était pas connue jusqu'à présent. Ensuite, la valeur du pK de la fonction, participant à la réaction, introduisait tous les auteurs en erreur, car ils avaient tous en vue la protonisation de la fonction $\gtrdot$N (dont le pK est très voisin) de l'imidazole histidinique et non la déprotonisation de la fonction $>$ NH, dont le pK, en absence du zinc, correspond à la région très alcaline du pH. Aussi toutes les tentatives d'introduire l'imidazole dans le centre actif de l'anhydrase carbonique se heurtaient à l'incompatibilité de la protonisation de la fonction $\gtrdot$N et du mode d'action des anions et des inhibiteurs spécifiques de cet enzyme.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) A. Dobry-Duclaux, *Biochim. Biophys. Acta*, 77, 1963, p. 1.
([2]) R. P. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5209.
([3]) F. J. W. Roughton et V. H. Booth, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 309.
([4]) J. Lindqvist et B. Strandberg, *Seventh Intern. Conference on Coordination Chemistry*, 1962, Abstr. 4 A 2, p. 117.
([5]) J. Brigando et D. Colaïtis, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5574.
([6]) C. Terlon et J. Brigando, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2069.
([7]) S. Lindskog, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 945.
([8]) J. C. Kernohan, *Biochim. Biophys. Acta*, 81, 1964, p. 346.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PATHOLOGIE. — *Sur la transmission de la Leucémie aiguë humaine à la souris* C 57-Bl 6 *par les cristaux retirés du sang vieilli des malades atteints de Leucémie aiguë.* Note de M. **Pierre Tanret** et Mlle **Léone Balan**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons montré en son temps et ailleurs (1) qu'il est possible d'extraire, du sérum ou du plasma de sujets atteints de leucémie aiguë, des cristaux, qu'on peut purifier par redissolution dans l'acide acétique bouillant où ils recristallisent. Ces cristaux volumineux, visibles à l'œil nu au bout d'un certain temps, cultivent dans les milieux acellulaires : sérum ou plasma, humain ou de souris, ou simple ascite-sérum de l'Institut Pasteur.

Nous croyons donc être en présence d'une nouvelle catégorie d'êtres vivants auxquels nous réserverons le nom de *Viroïdes*.

Ces cristaux donnent à la souris C 57-B*l* 6 — qui ne fait, spontanément, jamais ni leucémie ni cancer — une maladie caractérisée d'abord :

— Par la présence dans le sang de cellules jeunes, indifférenciées, d'origine réticulée. Ces cellules, de grande taille, 20 μ, ont un noyau réniforme, souvent bourgeonnant et de façon monstrueuse. Le cytoplasme en est flou, et, tandis qu'au May-Grunwald-Giemsa, le noyau est basophile, finement réticulé, contenant deux ou trois nucléoles, le cytoplasme est pâle, à bords indistincts, et ne contient apparemment aucune granulation. Ces éléments sont incapables de phagocytose, et ne sont pas oxydasiques.

— D'autre part, dans les tissus, on observe les mêmes éléments, tantôt sous forme de tumeurs mal limitées, rappelant des réticulosarcomes, tantôt et plus souvent, sous forme d'infiltrats diffus de cellules, dans tous les organes.

La transmission peut se faire, par inoculation directe des cristaux purifiés, à la souris de moins d'un jour. *La mort est constante :*

— tantôt dans un délai de quatre à huit semaines, avec syndrome de rabougrissement et atrophie des organes hématopoiétiques, du thymus et des organes génitaux;

— tantôt vers le 7e-8e mois, chez des adultes inoculées, et qui ne présentent jamais de syndrome de rabougrissement, mais des lésions identiques, quant aux différents tissus et aux organes génitaux. Ces animaux sont très peu féconds, ou stériles.

Certains animaux ont pu recevoir la maladie par passage de broyats vieillis 17 jours, donc acellulaires, de rats et de différents organes. La maladie a toujours eu le même profil monotone.

Certains animaux ont été contaminés uniquement par descendance paternelle, le père ayant été séparé dès après la fécondation.

Enfin certains animaux ont été contaminés directement, et manifestement de façon orale, en séjournant dans le cap d'animaux infectés, par consommation des fèces.

Les cristaux non purifiés sont d'ailleurs beaucoup moins actifs que les cristaux purifiés.

Cette expérience, qui date d'un an et demi, a ceci d'intéressant que, dans le même temps, l'élevage, assez important, des mêmes souris témoins, n'a comporté aucune mort spontanée.

Point très important :

1° les souris inoculées tous les 15 jours aux cristaux purifiés, voient augmenter, dans leur sang, le nombre des cellules anormales — qui peut dépasser 5 % — (alors que, dans les autres cas, il s'agit toujours de leucémies aleucémiques);

2° *les cellules anormales diminuent d'injection en injection*, sans disparaître, toutefois, complètement. Et il en est de même pour des souris qui reçoivent des cristaux purifiés ayant séjourné 48 h à 37° dans une solution de formol à 4 °/₀₀ : toutes ces souris, réinoculées, ne voient pas augmenter le nombre de leurs cellules anormales qui reste très faible, véritable témoignage d'infection persistante, mais restant anodine.

Des souris, déjà très malades, traitées par ces cristaux purifiés et formolés, guérissent complètement, en ne gardant que les cellules décrites plus haut, dans le sang.

Nous croyons donc qu'il y a là un grand espoir pour la prévention et pour la guérison de la leucémie aiguë humaine.

Des essais cliniques sont envisagés.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 262-265.

(*Unité de Recherche* 17 *de l'I.N.S.E.R.M.*,
Hôpital Paul Brousse,
14, *avenue Paul-Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine*
et *Hôpital de Bicêtre*,
78, *rue du Maréchal-Leclerc, Le Kremlin-Bicêtre, Seine.*)

CANCÉROLOGIE. — *Anomalies mitochondriales persistantes dans des cellules tumorales de Hamster induites par l'adénovirus* 12. Note (*) de MM. **Wilhelm Bernhard**, **Paul Tournier** et **Georges Lorans**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Des tumeurs primitives induites chez le Hamster par l'adénovirus 12 présentent des lésions mitochondriales caractéristiques, révélées par le microscope électronique. Ces lésions se retrouvent lorsque les cellules tumorales sont cultivées *in vitro* et après réinoculation chez l'animal. Dans les cellules de la souche Tad 3 le même aspect persiste après 158 passages, et deux ans et demi de culture. Ces anomalies ne sont pas retrouvées dans les cellules de Hamster normales, ou bien converties par le virus SV 40 ou le virus du polyome.

Des lésions mitochondriales sont fréquemment rencontrées dans les cellules cancéreuses d'origine diverse. Il s'agit d'un phénomène assez banal qui ne semble pas être directement lié à la malignité, mais qui peut plutôt être considéré comme une conséquence de la croissance tumorale [(1), (2)]. Ces lésions sont en général caractérisées par une tuméfaction simple du corps mitochondrial et par la formation de crêtes atypiques ou rudimentaires. Elles sont inconstantes, varient considérablement d'une cellule à l'autre et dépendent des conditions métaboliques. L'observation que nous rapportons ici concerne, au contraire, une modification durable de la structure mitochondriale. Cette modification est apparue dans des tumeurs d'origine virale et elle est transmise régulièrement *in vitro* de cellule à cellule. De plus elle persiste lorsque ces cellules sont réinoculées chez l'animal.

Matériel et méthodes. — Plusieurs séries de hamsters dorés nouveau-nés ont été inoculées par voie sous-cutanée avec l'adénovirus 12, le virus SV 40 et le virus du polyome. Les tumeurs sont apparues entre 6 semaines et 4 mois. Au total sept tumeurs provoquées par l'adénovirus 12, sept tumeurs induites par le virus SV 40 et neuf tumeurs induites par le virus du polyome ont été fixées pour l'étude au microscope électronique. Six tumeurs du type adéno 12 furent mises en culture et leurs lignées entretenues en passages successifs. La souche cellulaire de la tumeur Tad 3, qui a atteint aujourd'hui 158 passages a fait plus particulièrement l'objet de cette étude.

De plus, deux tumeurs du type SV 40 furent entretenues en culture, dont l'une jusqu'au 129e passage. De nombreux passages furent prélevés pour l'examen ultrastructural. Enfin, 14 passages différents de la souche de fibroblastes de Hamster BHK 21 (3) et 15 cultures d'embryons de Hamster normaux furent utilisées. Dans une dernière expérience, la transformation de la souche BHK 21 fut obtenue *in vitro* par le virus du polyome et deux cultures provenant de clones ainsi transformés furent également examinées.

Les cellules furent cultivées *in vitro* dans le milieu d'Eagle [4] contenant 4 fois la quantité usuelle d'acides aminés et 8 fois celle de vitamines, additionné de 10 % de tryptose phosphate broth Difco, et de 10 % de sérum de veau décomplémenté. Certaines souches de cellules dérivées des tumeurs adéno 12 recevaient un supplément d'hémoglobine bovine [5]. Le tissu tumoral ou les cultures furent préfixés 15 mn à la glutaraldéhyde à 1,5 % tamponnée au phosphate, puis postfixés à l'acide osmique à 2 % pendant 1 h et inclus à l'Epon. D'autres cultures furent simplement fixées à l'acide osmique. Les coupes ultrafines furent colorées à l'acétate d'uranyle à 2 % pendant 20 mn et au citrate de plomb pendant 10 mn, puis examinées au microscope électronique Siemens-Elmiskop I à 80 kV.

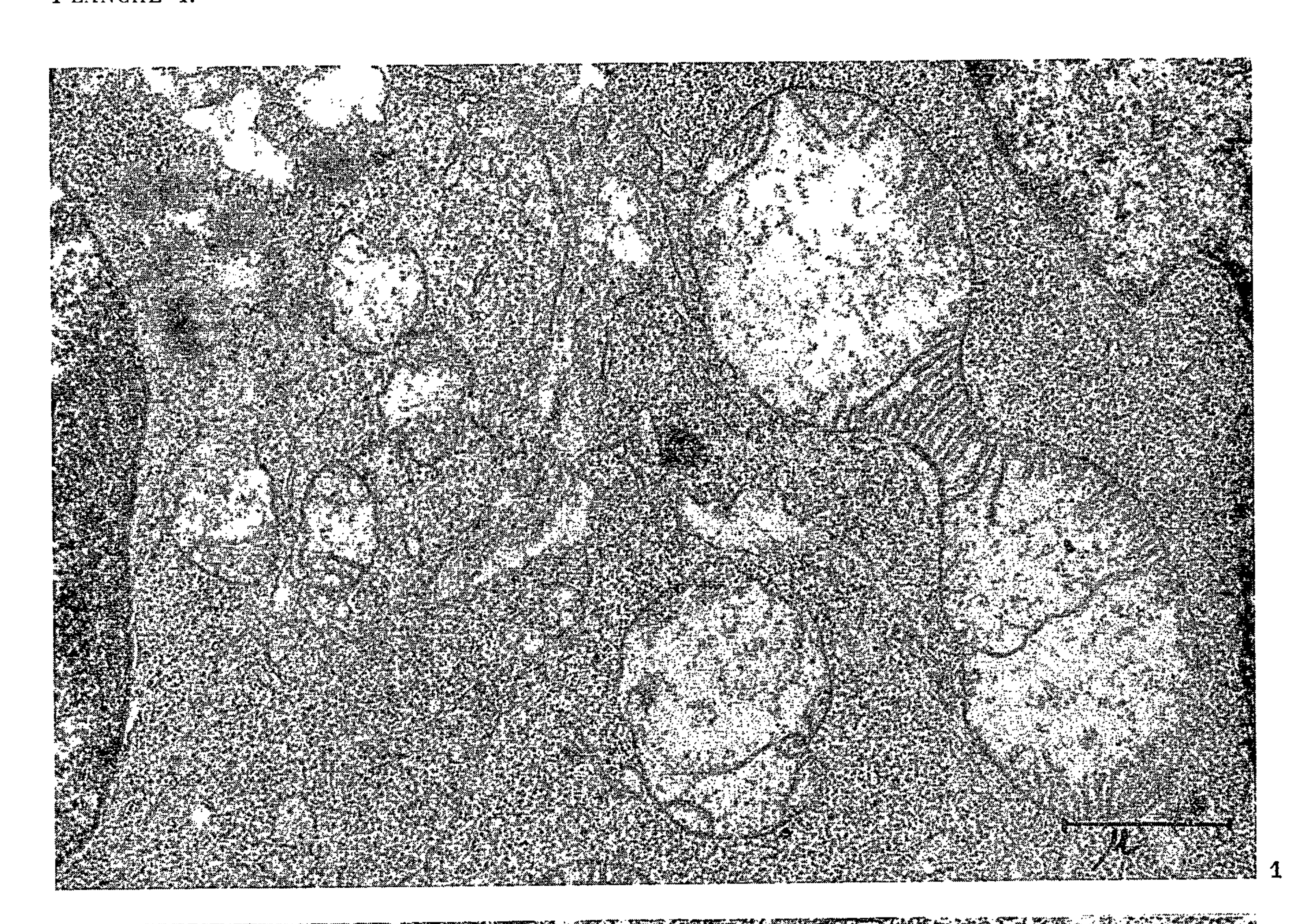
Résultats. — Parmi toutes les tumeurs et cultures examinées, ce sont les cellules ayant été cancérisées par l'adénovirus 12 qui ont plus particulièrement retenu notre attention. Dans la totalité des sept tumeurs primitives et dans la presque totalité des cultures dérivées de ces tumeurs (36 positives sur 37 examinées), nous avons trouvé de nombreuses mitochondries anormales, caractérisées avant tout par leur grande taille pouvant dépasser de 5 à 10 fois celle des mitochondries habituelles et atteindre 5 μ de diamètre (*fig.* 1, 3, 6 et 9). Ces mitochondries atypiques coexistent dans les cellules avec des mitochondries d'aspect normal. Elles sont en général arrondies, mais peuvent former des chondriocontes allongés en sablier ou avec des boursouflures irrégulières (*fig.* 1). Le corps mitochondrial est très peu contrasté et renferme le plus souvent dans son centre une substance finement granulaire de nature probablement protéinique. Cette substance peut être si abondante qu'elle remplit alors entièrement la mitochondrie. Les crêtes mitochondriales sont raréfiées mais elles subsistent souvent dans les segments périphériques où elles atteignent une longueur inhabituelle (*fig.* 2 et 9), ce qui indique qu'il s'agit d'une hypertrophie et non pas d'un simple gonflement du corps mitochondrial. Il existe des formes nettement dégénératives où la structure mitochondriale classique a disparu : les crêtes forment un réseau en « nid d'abeille » ou sont irrégulièrement entortillées à l'intérieur de l'organite. On peut également observer dans la région centrale des mitochondries anormales, des structures allongées très contrastées, tantôt compactes, en court bâtonnet, tantôt s'effilochant

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Tumeur (Tad_1) de Hamster induite par l'adénovirus 12. Cellules tumorales contenant des mitochondries de taille et de structures anormales. (G × 20 000.)

Fig. 2. — Même tumeur (Tad_1) cultivée *in vitro*, 8e passage. Les anomalies mitochondriales persistent dans toutes les cellules. (G × 20 000.)

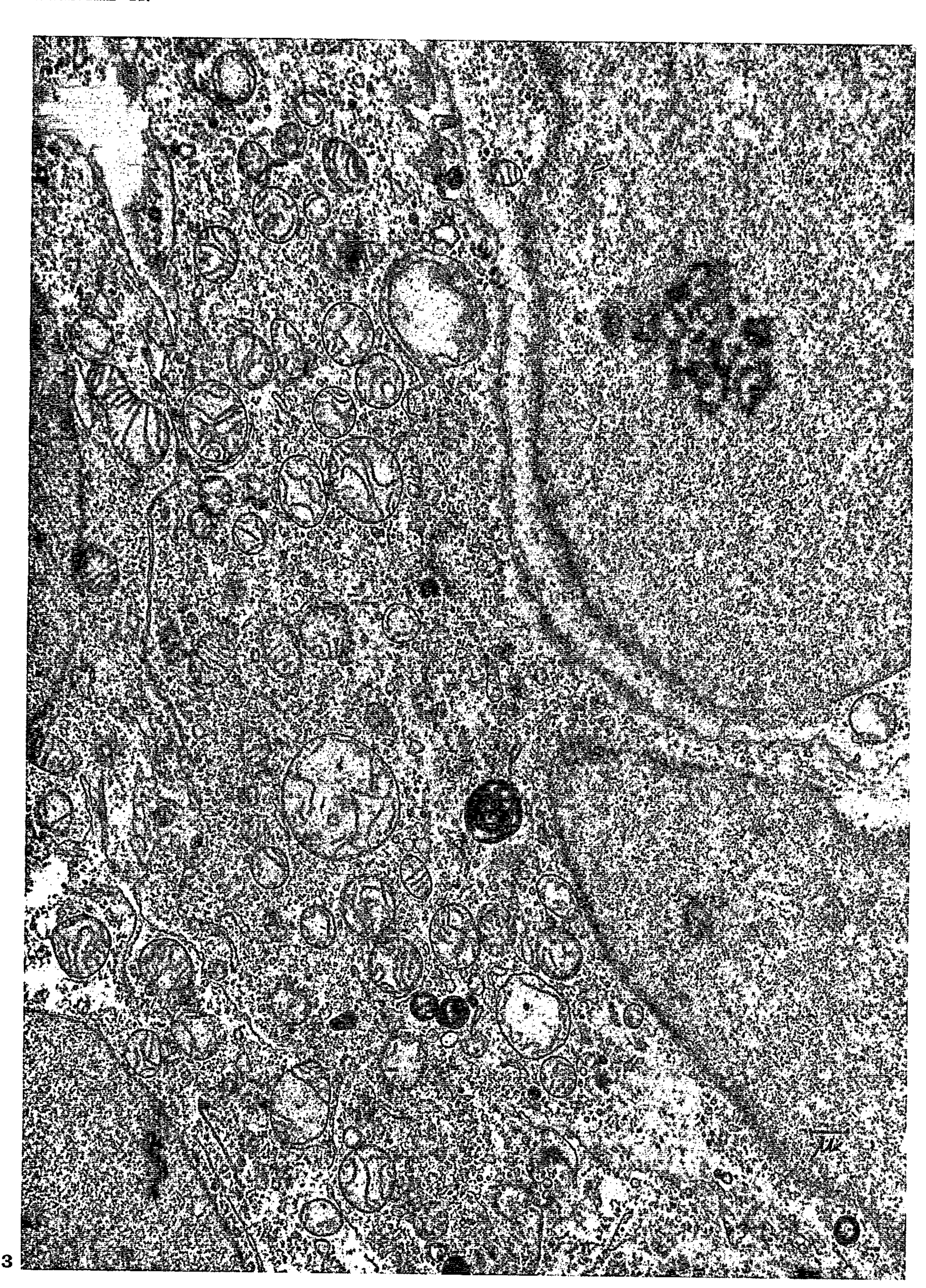
Fig. 3. — Tumeur (Tad_3) induite par l'adénovirus 12 et cultivée *in vitro*; 116e passage. Le petit grossissement permet de voir quelques mitochondries géantes. La plupart des autres mitochondries ont une taille anormalement élevée. Lysosomes (l). (G × 6 000.)



1



2



3

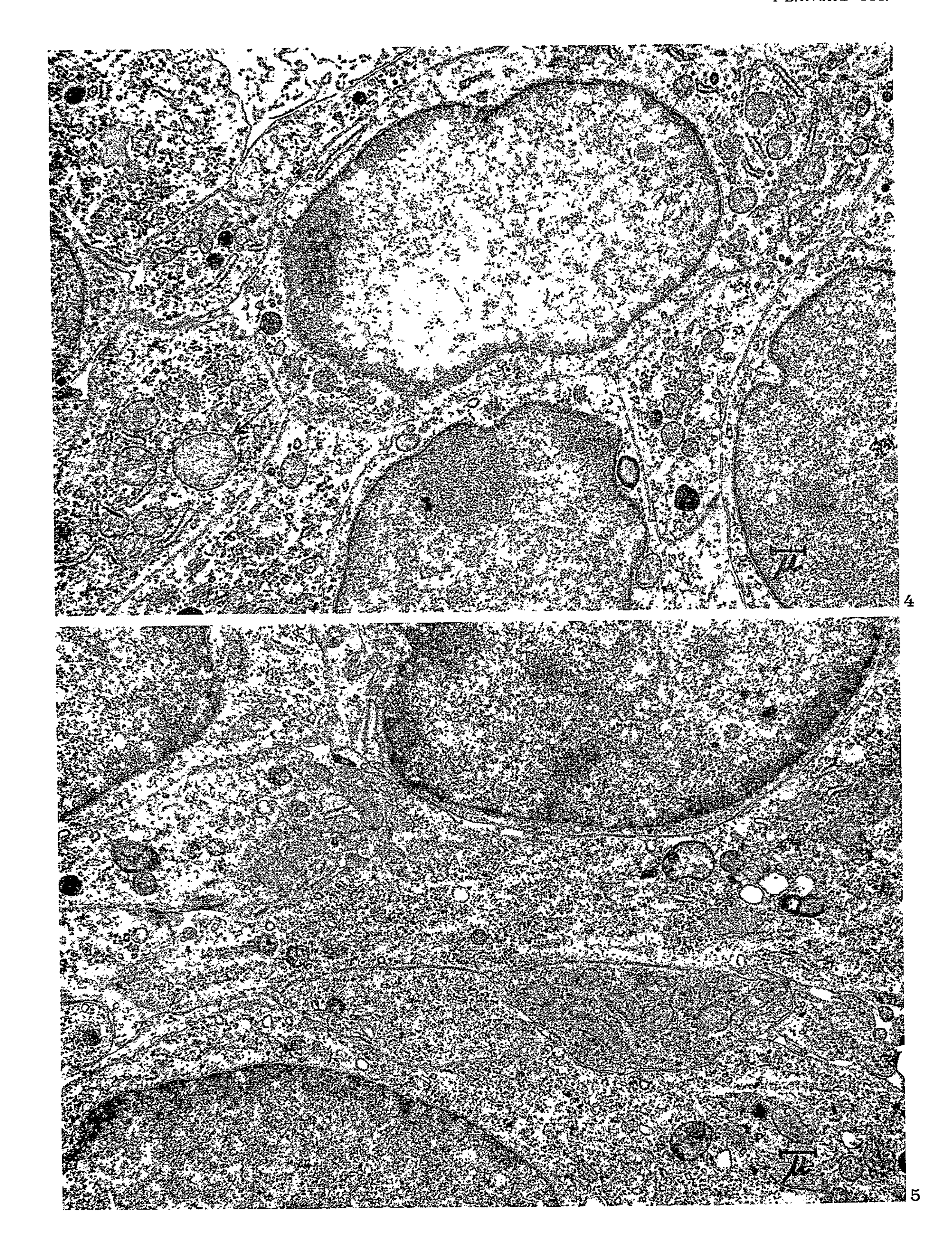

μ
4
μ
5

PLANCHE IV.

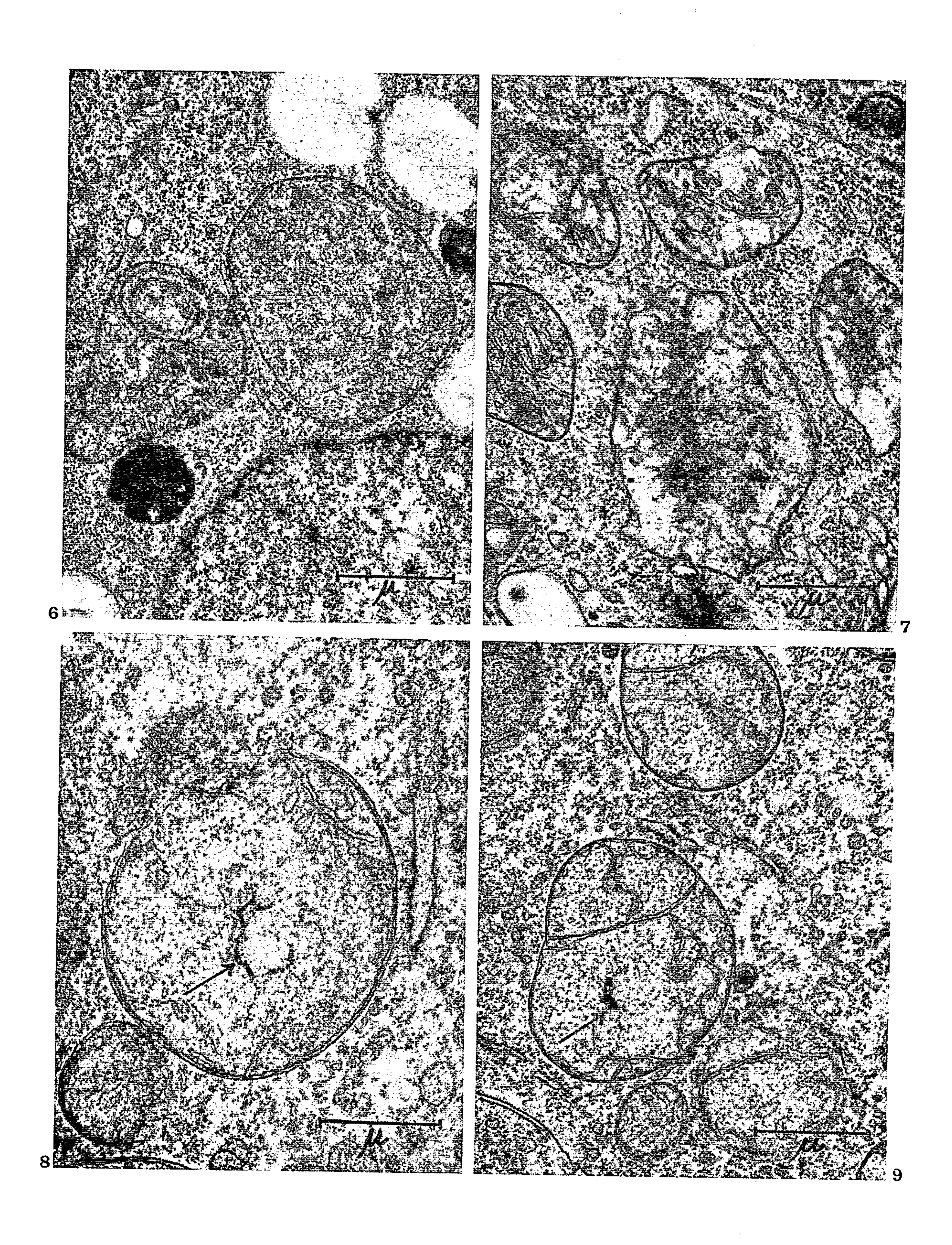


Fig. 4. — Cellules embryonnaires de Hamster souche BHK_{21} cultivée *in vitro*; 28e passage. La presque totalité des mitochondries est de petite taille; (→) mitochondrie unique d'un volume inhabituel. (Même grossissement que la figure 3.)

Fig. 5. — Culture cellulaire provenant d'une tumeur de Hamster induite par le virus SV 40; 12e passage. Toutes les mitochondries ont un aspect normal. (Même grossissement que la figure 3.)

Fig. 6 à 9. — Tumeur Tad_3. Persistance des anomalies mitochondriales d'aspect varié en culture de tissu; 7e, 50e, 120e et 143e passages. Dans les figures 8 et 9, DNA intramitochondrial bien visible (→). (G × 20 000.)

en fines fibrilles pouvant former des figures en étoile (*fig.* 8 et 9). Ces aspects sont superposables aux images de DNA intramitochondrial mis en évidence dans des cellules diverses [(6), (7), (8)] et notamment dans des cellules BHK malignes (9). Il existe des formes de transition entre la population mitochondriale normale et pathologique, mais elles sont plutôt rares.

L'examen des autres prélèvements, provenant de cellules de Hamster normales (*fig.* 4) ou transformées *in vivo* ou *in vitro* par le virus SV 40 (*fig.* 5) ou celui du polyome a révélé dans l'immense majorité des cas, des mitochondries d'aspect habituel. S'il a été possible de mettre en évidence de temps à autre des mitochondries isolées de taille anormale, d'aspect tuméfié ou en état de dégénérescence aussi bien dans les cellules tumorales SV 40 que dans celles du polyome, nous n'avons pas jusqu'ici rencontré cette régularité des lésions si caractéristique pour les lignées cellulaires ayant été transformées par l'adénovirus 12.

Discussion. — Les anomalies mitochondriales semblent avoir un rapport avec la transformation tumorale induite par l'adénovirus 12, puisque ni les cellules converties par le virus SV 40 ou celui du polyome, ni les contrôles normaux n'ont montré le même type de lésion. La présence de cette anomalie dans les tumeurs et surtout sa persistance à travers tant de passages en culture de tissu permettent d'exclure une altération mitochondriale due à un artéfact technique, aux conditions de la culture, ou au vieillissement cellulaire; ce dernier facteur semble au contraire, partiellement supprimer le phénomène (10). On ne peut en rendre responsable la dédifférenciation cellulaire extrême survenue en culture de tissu puisque les cellules entretenues en culture montrent les mêmes anomalies lorsqu'elles sont implantées chez l'animal et forment des tumeurs solides. Les lésions ne peuvent pas non plus être causées par le cycle évolutif de l'adénovirus 12 puisque les virions sont absents et seuls les néoantigènes spécifiques sont décelables dans ces cellules [(11), (12)]. On peut supposer que le génome viral toujours présent dans ces cellules a pu déclencher un mécanisme responsable du phénotype anormal de ces mitochondries. La grande question à laquelle nous ne pouvons encore répondre est de savoir si l'altération mitochondriale est conditionnée par un changement génétique survenu dans le noyau ou si le virus a pu agir directement sur

les mitochondries dont on sait qu'elles contiennent normalement les deux types d'acides nucléiques. Il serait également intéressant de savoir s'il existe un rapport entre les exigences nutritives particulières, signalées pour les cellules dérivées de tumeurs induites par l'adénovirus 12 ([5]), et les anomalies mitochondriales décrites ci-dessus.

(*) Séance du 23 août 1965.

([1]) C. Oberling et W. Bernhard, in *The Cell*, 5, éd. J. Brachet et A. E. Mirsky, Academic Press, 1961, p. 405-496.

([2]) W. Bernhard, *Progress in Tumor Res.*, 3, 1963, p. 1-34.

([3]) I. Mac Pherson et M. Stoker, *Virology*, 16, 1962, p. 147-151.

([4]) H. Eagle, *Science*, 122, 1955, p. 501-504.

([5]) G. Lorans et P. Tournier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 386-388.

([6]) M. M. K. Nass et S. Nass, *J. Roy. Micr. Soc.*, 81, 1963, p. 209-214.

([7]) M. M. K. Nass et S. Nass, *J. Nat. Cancer Inst.*, 33, 1964, p. 777-798.

([8]) Y. Yotsuyanagi et Cl. Guerrier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2344.

([9]) J. André-Thomas, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 7054.

([10]) E. Leduc, Communication personnelle.

([11]) R. J. Huebner, W. P. Rowe, H. C. Turner et W. I. Lane, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 50, 1963, p. 379-389.

([12]) R. Wicker, Communication personnelle.

(*Institut de Recherches sur le Cancer*,
B. P. n° 8, *Villejuif*, *Seine*.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 SEPTEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

L'**ASSOCIATION DU CONGRÈS SCIENTIFIQUE INDIEN** invite l'Académie des Sciences à se faire représenter par deux de ses membres à sa 53e Session qui doit se tenir à Chandigarh (Inde) du 3 au 9 janvier 1966.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Michael Faraday*. A biography, by L. PEARCE WILLIAMS.

2° *Distributions et opérateurs différentiels homogènes et invariants*, par PIERRE JEANQUARTIER (Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus*) (1).

3° *Établissement de l'Astronomie de précision et œuvre d'Adrien Auzout*, par ROBERT M. MC KEON. Fascicules I et II (Thèse pour le Doctorat du 3e Cycle).

4° Revue d'Histoire des Sciences et de leurs applications : *Une lettre de Melchisédech Thévenot sur les débuts de l'Académie royale des Sciences*, par ROBERT M. MC KEON.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

(1) t. 258, 1964, p. 2963-2965, séance du 16 mars 1964, groupe 1.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Variétés complexes, tenseur de Bergmann et espaces homogènes.* Note de M. ANDRÉ LICHNEROWICZ, Membre de l'Académie.

Cette Note fait suite à une Note antérieure (¹) [désignée ici par (I)] dont elle reprend les notations et étend certains résultats.

1. Soit W_n une variété connexe, analytique complexe, de dimension complexe n. Nous désignons par $F(W_n)$ l'espace de Hilbert des n-formes holomorphes de carrés intégrables sur W_n au sens de (I), par $K(z, \bar{z})$ la $2n$-forme de Bergmann sur W_n, par t le tenseur de Bergmann de type $(1, 1)$ déduit de K.

Si $F(W_n) \neq 0$, il existe un ouvert connexe U de W_n sur lequel K ne s'annule pas. Soit X une transformation infinitésimale holomorphe complète de W_n telle que $\mathcal{J}X$ soit aussi complète ($\mathcal{J}$, opérateur de structure complexe). De (I) il résulte que, pour tout $\alpha \in F(W_n)$, la forme $\mathcal{L}(X)\alpha$ [$\mathcal{L}(X)$, opérateur de transformation infinitésimale] est identiquement nulle sur U. On en déduit, par analyticité, qu'elle est identiquement nulle sur W_n.

THÉORÈME 1. — *Si* X *est une transformation infinitésimale holomorphe complète d'une variété complexe* W_n *et si* $\mathcal{J}X$ *est aussi complète, toute n-forme holomorphe* α *de carré intégrable sur* W_n *est invariante par* X.

2. Supposons W_n telle que $K(z, \bar{z})$ *soit partout différent de zéro sur* W_n. Soit D un groupe discontinu uniforme (I) de transformations holomorphes de W_n tel que la variété compacte W_n/D soit kählérienne. Nous savons [*voir* (I)] que le plus grand groupe connexe d'isométries de W_n/D est abélien. Soit L une algèbre de Lie complexe semi-simple de transformations holomorphes de W_n/D. Si G est un sous-groupe compact maximal du groupe connexe de transformations holomorphes admettant L pour algèbre de Lie, on sait que le sous-espace complexe de L engendré par l'algèbre de G coïncide avec L. En substituant à la métrique kählérienne initiale, une métrique kählérienne invariante par G, on voit que l'algèbre de G est abélienne et que, par suite, nécessairement $L = 0$.

Ainsi l'algèbre de Lie complexe de toutes les transformations infinitésimales holomorphes de W_n/D n'admet aucune sous-algèbre semi-simple non nulle.

THÉORÈME 2. — *Si* W_n *est telle que* $K(z, \bar{z})$ *soit partout différente de zéro sur* W_n *et admet un groupe discontinu uniforme* D *de transformations holo-*

morphes tel que la variété compacte W_n/D *soit kählérienne, le plus grand groupe connexe de transformations holomorphes de* W_n/D *est résoluble.*

3. Sous l'hypothèse que K *ne s'annule pas sur* W_n, nous savons qu'il existe une application analytique canonique j de W_n dans l'espace projectif complexe $P(F^*)$, construit à partir du dual $F^*(W_n)$ de $F(W_n)$. Nous supposons $P(F^*)$ (en général de dimension infinie) muni de sa métrique de Fubini. A toute transformation holomorphe μ de W_n, correspond de manière naturelle une *isométrie holomorphe* $\tilde{\mu}$ de $P(F^*)$, avec

$$\tilde{\mu} \circ j = j \circ \mu.$$

De la définition de j, on déduit aisément que *pour qu'une transformation holomorphe* μ *de* W_n *induise l'identité sur* $j(W_n)$, *il faut et il suffit qu'elle induise l'identité sur* $P(F^*)$, *c'est-à-dire qu'il existe une constante réelle* $\theta(\mu)$ *telle que, pour tout* $\alpha \in F(W_n)$,

$$\mu^* \alpha = \exp\{ i\theta(\mu) \} \alpha. \tag{1}$$

Ainsi, si G est un groupe de Lie de transformations holomorphes de W_n, il existe une représentation de G sur un groupe d'isométries $\tilde{G}$ de $P(F^*)$ dont le noyau K est défini par l'ensemble des $\mu \in G$ vérifiant (1).

4. Soit W_n une variété complexe *telle que* $F(W_n) \neq 0$ et D un sous-groupe proprement discontinu de transformations holomorphes de W_n tel qu'il existe un $\alpha \in F(W_n)$ pour lequel

$$\nu^* \alpha = \exp\{ i\theta(\nu) \} \alpha \qquad (\nu \in D) \tag{2}$$

pour tout ν appartenant à D. Si D était infini, il existerait une suite infinie $\{ \nu_i \}$ d'éléments de D et un voisinage V d'un point z_0 de W_n tel que $\nu_i V \cap \nu_j V = \emptyset$ pour $i \neq j$. Ceci est contradictoire avec (2) et l'hypothèse que α est de carré intégrable.

LEMME. — *Soit* W_n *une variété complexe telle que* $F(W_n) \neq 0$. *Tout sous-groupe* D *proprement discontinu de transformations holomorphes de* W_n *tel qu'il existe* $\alpha \in F(W_n)$ *par laquelle* (2) *est satisfaite pour tout* $\nu \in D$ *est nécessairement fini.*

Supposons que W_n admette un groupe de Lie connexe G complexe de transformations holomorphes : si X est une transformation infinitésimale de G, $\mathcal{J}X$ l'est aussi et toutes deux sont holomorphes complètes. D'après le paragraphe 1, tout élément $\alpha \in F(W_n) \neq 0$ est invariant par G. Par suite :

THÉORÈME 3. — *Soit* W_n *une variété complexe telle que* $F(W_n) \neq 0$. *Si* W_n *admet un groupe de Lie connexe* G *complexe de transformations holomorphes, tout sous-groupe* D *proprement discontinu de* G *est fini.*

Si W_n/D est compacte, W_n l'est aussi et $F(W_n) = F(W_n/D)$.

5. Soit $W_n = G/H$ *un espace homogène de Lie complexe tel que* $F(W_n) \neq 0$; le noyau de Bergmann est partout différent de zéro. Le groupe de

Lie $\tilde{G} = G/K$ (notations du paragraphe 3) est transitif et effectif sur $j(W_n) = \tilde{W}_r$, où r est le rang du tenseur de Bergmann. Soit U le sous-groupe de G défini par l'ensemble des μ tels que :

$$j(\mu z_0) = j(z_0) \qquad (z_0 = p\mathrm{H} \in W_n).$$

Introduisons une n-forme normée $\alpha_0 \in F(W_n)$ orthogonale à tous les éléments de $F(W_n)$ s'annulant en z_0. Pour que $\mu \in U$, il faut et il suffit qu'il existe un réel $\theta(\mu)$ tel que

$$\mu^\star \alpha_0 = \exp\{ i(\mu)\,\theta\}\,\alpha_0.$$

On voit que $\tilde{W}_r = G/U = \tilde{G}/\tilde{H}$ où $(\tilde{H} = U/K)$ est un *espace homogène kählérien* pour la métrique γ induite sur $\tilde{W}_r$ par la métrique de Fubini de $P(F^\star)$; si t est le tenseur de Bergmann de W_n, $t = j^\star\gamma$. Si h est la densité scalaire sur $\tilde{W}_r$, invariante par $\tilde{G}$, définie par l'élément de volume de γ, on vérifie par un calcul un peu long que $t = j^\star\gamma$ implique que la métrique γ dérive de $\log h$ et que, par suite, c'est une métrique d'Einstein : le tenseur de Ricci de $\tilde{W}_r$ vérifie

$$R_{i\bar{j}} + \gamma_{i\bar{j}} = 0 \qquad (i, j = 1, \ldots, r). \tag{3}$$

Si, de plus, G est *réductif*, la composante connexe de e du centre de G laisse invariants [*voir* (I)] les éléments de $F(W_n)$, donc est contenue dans K et $\tilde{G}$ *est semi-simple.* Le groupe d'isotropie $\tilde{H}$ de l'espace homogène kählérien $\tilde{G}/\tilde{H}$ est alors compact ([2]). La forme hermitienne canonique au sens de Koszul ([3]) de cet espace homogène complexe étant définie positive, $\tilde{H}$ est sous-groupe compact maximal de $\tilde{G}$ et l'espace $\tilde{G}/\tilde{H}$ est symétrique kählérien.

Théorème 4. — *Si* $W_n = G/H$ (*dim* $F(W_n) > 1$) *est un espace homogène complexe non compact,* G/H *admet une fibration analytique sur un espace homogène kählérien* $\tilde{W}_r = G/U = \tilde{G}/\tilde{H}$ (*de dimension* $r \neq 0$) *qui est espace d'Einstein. Si, de plus,* G *est réductif, la base* $\tilde{G}/\tilde{H}$ *est un espace symétrique kählérien.*

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2737.
(2) A. Borel, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 40, 1954, p. 1147-1151.
(3) J. L. Koszul, *Canad. J. Math.*, 7, 1955, p. 562-576.

(6, *avenue Paul-Appell, Paris.*)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Théorème d'existence et d'unicité formel pour les équations aux dérivées partielles linéaires avec des données de Cauchy sur un hyperplan caractéristique multiple.* Note de M. **Jean Vaillant**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On donne pour une équation aux dérivées partielles linéaire, dont les coefficients et le second membre sont des séries formelles, un théorème d'existence et d'unicité de la solution formelle correspondant à des données de Cauchy sur un hyperplan caractéristique, non singulier, multiple de multiplicité ν et aux données de la restriction de la solution et de ses $(\nu - 1)$ premières dérivées sur un hyperplan coupant le vecteur bicaractéristique à l'origine. Ce théorème généralise le théorème de Goursat-Beudon correspondant à $\nu = 1$.

1. On désignera par $\mathcal{R}$ l'anneau des séries formelles en $x^0, x^1, \ldots, x^\alpha, \ldots, x^n$ sur le corps des réels **R** et l'on considérera l'anneau $\mathcal{R}[l_0, l_1, \ldots, l_\alpha, \ldots, l_n]$ des polynomes sur $\mathcal{R}$ à $(n+1)$ indéterminées $l_0, l_1, \ldots, l_\alpha, \ldots, l_n$. Comme l'anneau $\mathcal{R}$ est factoriel, l'anneau $\mathcal{R}[l_0, l_1, \ldots, l_\alpha, \ldots, l_n]$ l'est aussi.

Soit H un polynome homogène, de degré t (non nul), appartenant à l'anneau précédent; H se décompose, de façon unique, à des facteurs inversibles appartenant à $\mathcal{R}$ près, qu'on choisira une fois pour toutes, en un produit de puissances de polynomes homogènes distincts irréductibles sur $\mathcal{R}$; on a

$$H = (H')^\nu H'',$$

où le polynome H'' n'est pas divisible par H'; ν sera appelé la multiplicité de H'.

Soit E un espace vectoriel sur **R** à $(n+1)$ dimensions. On considérera que les indéterminées $x^0, x^1, \ldots, x^\alpha, \ldots, x^n$ sont associées au choix d'une base de E et que, lorsqu'on change de base dans E, on remplace ces indéterminées par les indéterminées $x^{0'}, x^{1'}, \ldots, x^{\alpha'}, \ldots, x^{n'}$, telles que, avec des notations évidentes, on ait la substitution

$$x^\alpha = \sum \Gamma^\alpha_{\alpha'} x^{\alpha'},$$

où $(\Gamma^\alpha_{\alpha'})$ est la matrice de changement de base. On pourra ainsi parler de séries formelles sur E pour les éléments de $\mathcal{R}$.

De même, soit E^* le dual de E. Pour un choix d'une base de E, on choisira dans E^* la base duale et l'on substituera aux indéterminées l_α les composantes l_α d'une forme l appartenant à E^*. H définira ainsi une application polynomiale de E^* dans $\mathcal{R}$.

2. Une forme non nulle p de E^* définit, à un facteur près, un hyperplan P de E, d'équation, pour une base donnée : $\sum p_\alpha x^\alpha = 0$. Par un changement de base de E, l'équation de P devient : $x^0 = 0$.

Ayant choisi une telle base, on désignera par $\mathcal{R}_0$ l'anneau des séries formelles en $x^1, x^2, \ldots, x^i, \ldots, x^n$ sur **R**; un élément de cet anneau sera une série formelle sur P. L'anneau $\mathcal{R}[l_0, l_1, \ldots, l_\alpha, \ldots, l_n]$ peut aussi être considéré (avec un abus de langage) comme l'anneau des séries formelles sur $\mathcal{R}_0[l_0, l_1, \ldots, l_\alpha, \ldots, l_n]$. On a ainsi

$$H = H_0 + x^0 H_1 + \ldots + \frac{(x^0)^q}{q!} H_q + \ldots,$$

où H_q appartient à $\mathcal{R}_0[l_0, l_1, \ldots, l_\alpha, \ldots, l_n]$.

On supposera, dans toute la suite que H_0 *n'est pas le polynome nul.*

Avec des notations analogues pour H' et H'', on déduit du paragraphe 1 que

$$H_0 = (H'_0)^\nu H''_0.$$

On dira que l'hyperplan P est caractéristique, s'il satisfait à

$$H_0(p) = 0.$$

P étant caractéristique, on dira que P n'est pas singulier, s'il satisfait aux conditions suivantes :

I. P annule H'_0 et n'annule pas H''_0 :

$$H'_0(p) = 0, \qquad H''_0(p) \neq 0.$$

II. Désignons par Π un module à n dimensions sur $\mathcal{R}_0$; faisons choix d'une base $(e_1, e_2, \ldots, e_i, \ldots, e_n)$ dans ce module; on identifiera l'espace vectoriel sur **R** engendré par les éléments e_i avec le plan P et la base choisie précédemment dans P avec la base e_i de Π.

Notons : $\partial H'_0/\partial l_\alpha(p) = p^\alpha$; d'après l'identité d'Euler, p^0 est nul; les n séries formelles p^i définissent un élément de Π; leurs termes constants définissent un élément de l'espace vectoriel P, soit $\vec{p}$.

On supposera que le vecteur $\vec{p}$ *est différent de zéro.*

On appellera alors l'élément p^α de Π, vecteur tangent à la bicaractéristique de P issue de O et le vecteur $\vec{p}$, vecteur tangent à la bicaractéristique en O. Ces définitions sont indépendantes du choix de la base e_i.

Dans ces conditions, on pourra aussi définir, de façon formelle, la bicaractéristique de P issue de O.

3. On étudiera l'équation aux dérivées partielles :

$$H(D)y = f, \tag{1}$$

où l'inconnue y et le second membre f appartiennent à $\mathcal{R}$.

Un plan P étant choisi, on a, pour une base telle que P ait pour équation : $x^0 = 0$;

$$y = Y_0 + x^0 Y_1 + \ldots + \frac{(x_0)^p}{p!} Y_p + \ldots,$$

où les Y_p sont des séries formelles appartenant à $\mathcal{R}_0$. On pourra dire que $Y_0, Y_1, \ldots, Y_p, \ldots$ définissent les restrictions de y et de ses dérivées sur le plan P. On appellera données de Cauchy sur P les t séries : $Y_0, Y_1, \ldots, Y_{t-1}$.

4. Nous nous posons le problème de déterminer toutes les solutions de l'équation (1), lorsque P est caractéristique non singulier, pour des données de Cauchy connues. On remplacera pour cela y dans l'équation (1) par son développement en x^0 et l'on conduira le calcul de façon à séparer, autant que possible, les inconnues $Y_t, \ldots, Y_p, \ldots$. On trouvera, en fait, que les Y_p satisfont à des équations différentielles où les dérivées sont prises par rapport à l'un des paramètres formels admissibles pour définir la bicaractéristique.

5. On obtient finalement le *théorème* suivant :

Soit l'équation, dont les coefficients et le second membre sont des séries formelles :

$$H(D)\,y=f;$$

soit P un hyperplan caractéristique non singulier correspondant à la multiplicité ν et Q un hyperplan coupant le vecteur tangent à la bicaractéristique à l'origine.

Il existe une solution, série formelle, de l'équation et une seule correspondant aux données suivantes :

1° sur P, t séries formelles, données de Cauchy, supposées satisfaisant à ν équations aux dérivées partielles exprimant leur compatibilité $(\nu \leq t)$;

2° sur Q, ν séries formelles, représentant les restrictions de y et de ses $(\nu - 1)$ premières dérivées transversales à Q; ces données sont supposées compatibles avec les données de Cauchy à l'intersection de P et de Q.

6. On généralise, par une méthode de montée [1], au cas où le polynome de dérivation H n'est pas homogène.

7. On obtient dans des conditions analogues les solutions analytiques de l'équation à coefficients et second membre analytiques correspondant.

(1) Cf. *Thèse*, à paraître aux *Annales de l'Institut Fourier*.

(*Entrée J, n° 2, place du Général-de-Gaulle, Ronchin, Nord.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — « *Spline-fonctions* » *généralisées*.

Note de M. **Marc Atteia**, présentée par M. Jean Leray.

Étant donné trois espaces de Hilbert, X, Y, $Z = Y \times R^N$, une application L de X dans Z et un certain élément $a \in Z$, on détermine l'élément $s \in X$ qui minimise $\| Lx - a \|_Z$, $x \in X$ et une fonctionnelle qui approche le mieux dans un certain sens une fonctionnelle définie sur X.

1. 1° Soient X et Y deux espaces de Hilbert séparables, sur R. Notons $(f, g)_X$ et $\|f\|_X$ le produit scalaire et la norme dans X. Notons aussi θ_X l'élément neutre de X.

Soit T une transformation linéaire continue de X sur Y. Notons X_1 le noyau de T dans X et X_2 le complémentaire orthogonal de X_1 dans X.

Considérons aussi N fonctionnelles linéaires continues définies sur X et linéairement indépendantes, représentées par les éléments $k_i \in X$. Les fonctionnelles k_i engendrent un sous-espace K de X.

Notons Ψ son complémentaire orthogonal dans X.

Nous supposerons : *a.* que X_1 est de dimension q; *b.* $N \geq q$; *c.* $\Psi \cap X_1 = \theta_X$.

D'autre part T étant continue, T^* existe :

$$\forall x \in X \quad \text{et} \quad \forall y \in Y, \qquad (Tx, y)_Y = (x, T^* y)_X.$$

T^* applique biunivoquement Y sur X_2.

T^*T applique biunivoquement X_2 sur lui-même.

2° Considérons l'ensemble $Z = Y \times R^N$.

Si $u = (y, \ldots, a_i, \ldots)$: $y \in Y$, $a_i \in R$ $(1 \leq i \leq N)$
et $v = (t, \ldots, b_i, \ldots)$: $t \in Y$, $b_i \in R$ $(1 \leq i \leq N)$
sont deux éléments quelconques de Z, nous poserons

$$(u, v)_Z = (y, t)_Y + \rho \left(\sum_{i=1}^{N} a_i b_i \right) \qquad (\rho \text{ scalaire positif})$$

et

$$\| u \|_Z = \{ (u, u)_Z \}^{\frac{1}{2}}.$$

Avec le produit scalaire et la norme ainsi définis Z est un espace de Hilbert. Considérons l'application L :

$$X \ni x \xrightarrow{L} Lx = (Tx, \ldots, (k_i, x)_X, \ldots) \in Z.$$

a. L *est continue* car $\| Lx \|_Z \leq \left\{ \| T \|^2 + \sum_{i=1}^{N} \| k_i \|_X^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \| x \|_X.$

b. L *applique biunivoquement* X *sur* $V = LX$:

$$Lx_1 = Lx_2 \Rightarrow T(x_1 - x_2) = \theta_Y,$$
$$(k_i, x_1 - x_2)_X = 0 \quad (1 \leq i \leq N) \Rightarrow x_1 - x_2 \in \Psi \cap X_1 \Rightarrow x_1 = x_2.$$

c. V *est un sous-espace linéaire fermé dans* Z.

Cette propriété résulte des deux hypothèses : T est continue et applique X sur Y, X_1 est de dimension finie $q \leq N$.

d. L^{-1} *est continue.*

e. L^* *existe :* $\forall x \in X$, $\forall u \in V$ $(Lx, u)_Z = (x, L^*u)_X$.

f. L^* *applique biunivoquement* V *sur* X :

Si $u = Lx$,

$$\text{Si } u = Lx, \qquad L^*u = L^*Lx = T^*Tx + \rho \sum_{i=1}^{N} (k_i, x)_X . k_i.$$

2. « Spline-fonctions » généralisées.

Théorème 1. — *Étant donné* $a = (\theta_Y, \ldots, \alpha_i, \ldots) \in Z$, *il existe un élément et un seul* s_a *tel que*

$$\| Ls_a - a \|_Z = \underset{\forall x \in X}{\text{Min}} \| Lx - a \|_Z.$$

Si p_a *est la projection de* a *sur* V, $s_a = L^{-1} p_a$; s_a *est la « spline-fonction » généralisée relative à l'opérateur* T *et au point* a.

a. Notons σ_a la « spline-fonction » ordinaire relative à l'opérateur T [*cf.* (1)], telle que pour $1 \leq i \leq N$ $(k_i, \sigma_a)_X = (k_i, s_a)_X$ alors

$$\boxed{s_a = \sigma_a.}$$

b. « *Spline-fonctions* » *de base.* — Posons $a_i = (\theta_Y, 0 \ldots 0, 1\, i, 0 \ldots 0)$. Notons p_i la projection de s_i sur V et $s_i = L^{-1} p_i$. $a = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i a_i$ se projette sur V en $p = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i p_i$ et inversement p peut être considéré comme la projection de a sur V.

$$\forall x, \quad (p_i - a_i, Lx)_Z = 0 \Rightarrow (L^*Ls_i, x)_X = (a_i, Lx)_Z = (k_i, x)_X, \quad \forall x.$$

Donc $L^*Ls_i = \rho k_i$. Or L^*L applique biunivoquement X sur lui-même. Les éléments s_i sont donc linéairement indépendants.

Ils engendrent un espace $\hat{S}$ à N dimensions appartenant à l'espace des « spline-fonctions » S [*cf.* (1)].

Comme S est de dimension N, $\hat{S} = S$.

Corollaire : $\sum_{i=1}^{N} (k_i, x_1)_X s_i = x_1, \qquad \forall x_1 \in X_1.$

3. AUTRES PROPRIÉTÉS DE MINIMISATION DES « SPLINE-FONCTIONS » GÉNÉRALISÉES.

1° THÉORÈME 2. — *Si* $C_a(r) = \{x \in X;\ \|Lx - a\|_Z \leq r^2\}$ *pour* $\forall h \in X$, $(h, s_a)_X$ *est le milieu du segment du segment de* R *décrit par les nombres* $(h, x)_X$ *où* $x \in C_a(r)$.

En effet,

$$(h, x)_X - (h, s_a)_X = (g, Lx - Ls_a)_Z, \quad \text{où} \quad h = L^* g, \quad g \in V.$$

Or

$$|(g, Lx - Ls_a)_Z| \leq \|g\|_Z \|Lx - Ls_a\|_Z \leq \|g\|_Z \{\|Lx - a\|_Z^2 - \|Ls_a - a\|_Z^2\}^{\frac{1}{2}}.$$

Donc $(h, x)_X \in [c, d]$, avec

$$c = (g, Ls_a)_Z - \|g\|_Z \{r^2 - \|Ls_a - a\|_Z^2\}^{\frac{1}{2}}, \qquad d = (g, Ls_a)_Z + \|g\|_Z \{r^2 - \|Ls_a - a\|_Z^2\}^{\frac{1}{2}}.$$

D'autre part, si $\bar{x}$ est un élément pour lequel $|(g, Lx)_Z|$ atteint sa borne supérieure quand $\|Lx\|_Z = 1$:

$$\|g\|_Z = \sup_{\|Lx\|_Z = 1} |(g, Lx)_Z| = (g, L\bar{x})_Z, \quad \text{où} \quad \|L\bar{x}\|_Z = 1.$$

Si $x_1 = s_a - \bar{x}\{r^2 - \|Ls_a - a\|\}^{1/2}$, $\|Lx_1 - a\|_Z^2 = r^2$ et $(g, Lx_1)_Z = c$. De même si $x_2 = s_a + \bar{x}\{r^2 - \|Ls_a - a\|_Z^2\}^{1/2}$, $\|Lx_2 - a\|_Z^2 = r^2$ et $(g, Lx_2)_Z = d$. D'où $(g, s_a)_X = (c + d)/2$.

2° $h \in X$, $k_i \in X$ et les scalaires α_i, $1 \leq i \leq N$ étant donnés, nous allons chercher à approcher $(h, x)_X$ pour $\forall x \in X$ au moyen d'une combinaison linéaire $\sum_{i=1}^{N} c_i \alpha_i$, où les c_i seront tels que $\left(h - \sum_{i=1}^{N} c_i k_i, x_1\right)_X = 0$ pour $\forall x_1 \in X_1$.

Alors si $\exists x_1$ tel que $\alpha_i = (k_i, x_1)_X$ pour $1 \leq i \leq N$,

$$(h, x_1)_X - \sum_{i=1}^{N} c_i \alpha_i = 0.$$

En général on a $\forall x \in X$:

$$(h, x)_X - \sum_{i=1}^{N} c_i \alpha_i = \left(h - \sum_{i=1}^{N} c_i k_i, x\right)_X + \sum_{i=1}^{N} c_i [(k_i, x)_X - \alpha_i]$$

$$= (\gamma, Tx)_Y + \sum_{i=1}^{N} c_i [(k_i, x)_X - \alpha_i] = (G, Lx - a)_Z,$$

où $h - \sum_{i=1}^{N} c_i k_i = T^* \gamma$ et $G = (\gamma, \ldots, c_i/\rho, \ldots)$.

Définition : $a = (0_Y, \ldots, \alpha_i, \ldots)$ étant donné, nous dirons que $\sum_{i=1}^{N} c_i \alpha_i$ est la meilleure approximation de $(h, x)_X$ pour $\forall x \in X$ lorsque les scalaires c_i seront tels que $\|G\|_Z$ soit minimale.

THÉORÈME 3. — *Quel que soit a, on obtient la meilleure approximation de* $(h, x)_X$ *si et seulement si* $c_i = (h, s_i)_X$.

Des deux propriétés $T^\star TS = K \cap X_2$ et $\rho k_i = L^\star L s_i$, $1 \leqq i \leqq N$, on déduit que G décrit un translaté de l'espace vectoriel U engendré par les vecteurs $Ls_i - a_i$, $1 \leqq i \leqq N$.

$\| G \|_Z$ sera minimale si G est orthogonal à U.

Ceci aura lieu quand $c_i = (h, s_i)_X$; alors, pour $1 \leqq i \leqq N$,

$$(G, Ls_i - a_i)_X = 0 \quad \Rightarrow \quad (G, Ls_a - a)_X = 0.$$

(1) M. ATTEIA, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3530.

(2) I. J. SCHŒNBERG et T. N. E. GREVILLE, *Smoothing by Generalized Spline-functions* (*S. I. A. M. National Meeting*, New York, juin 1965).

(3) M. GOLOMB et H. F. WEINBERGER, *Optimal approximation and error bounds*, R. E. Langer, Madison, Wisconsin, 1959, p. 117-190.

(*Institut de Mathématiques appliquées, Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Fonctions de type positif sur les espaces* L^p.
Note de MM. **Jean Bretagnolle, Didier Dacunha Castelle** et **Jean-Louis Krivine**, présentée par M. Paul Lévy.

Le but de cette Note est de démontrer les théorèmes suivants :

THÉORÈME 1 (généralisation d'un théorème de I. J. Schönberg relatif au cas $p=2$). — *Soient f une fonction continue* $R^+\to R$, $f(0)=1$; (E, μ) *un espace mesuré tel que* $L^p(E, \mu)$ *soit de dimension infinie; pour que* $f(\|t-t'\|_p)$ *soit de type positif sur* $L^p(E, \mu)$, *il faut et il suffit que :*

$$f\equiv 1 \qquad \text{si } 2<p\leqq\infty;$$

$$f(x)=\int_0^\infty e^{-u x^p}\,d\sigma(u) \qquad \text{si } 0<p\leqq 2,$$

(σ, probabilité sur R^+).

THÉORÈME 2. — *Soit* B *un espace de Banach; pour qu'il existe un espace mesuré* (E, μ) *et une isométrie de* B *dans* $L^p(E, \mu)$, $1\leqq p\leqq 2$, *il faut et il suffit que la fonction* $(\|t-t'\|)^p$ *soit de type négatif sur* B.

A. Rappelons les définitions et propriétés suivantes :

D I : Une application f de $T\times T$ dans R (T ensemble quelconque) est dite de type positif si :

1° $$f(t, t')=f(t', t), \quad \forall\, t, t'\in T;$$

2° $$\sum_{i,j\leqq n} f(t_i, t_j)\,\rho_i\rho_j\geqq 0, \quad \forall\, n,\ t_i\in T,\ \rho_i\in R.$$

P 1 : Les conditions suivantes sont équivalentes [*cf.* (1)] :

1° Φ est de type négatif, c'est-à-dire Φ est une application de $T\times T$ dans R^+, telle que :

(*a*) $$\Phi(t, t')=\Phi(t', t); \qquad \Phi(t, t)=0;$$

(*b*) $$\sum_{i,j\leqq n}\Phi(t_i, t_j)\,\rho_i\rho_j\leqq 0, \quad \forall\, n,\ t_i\in T,\ \rho_i\in R \quad \text{et} \quad \sum_{i\leqq n}\rho_i=0.$$

2° $e^{-\lambda\Phi}$ est de type positif, $\forall\,\lambda\geqq 0$.

3° $\Phi^{1/2}$ est une distance hilbertienne.

P 2 : Si Φ est de type négatif sur T, si μ est une mesure positive sur $[0, \infty[$ telle que $\int_0^\infty (1\cap x^{-1})\,d\mu(x)<\infty$, alors $\int_0^\infty (1-e^{-x\Phi})\,x^{-1}\,d\mu(x)$ est de type négatif sur T; en particulier, Φ^α est de type négatif, $0<\alpha\leqq 1$.

B. Démonstration du théorème 1.

a. La condition est suffisante; soit $p\leqq 2$, $t_i\in L^p(E, \mu)$, $\rho_i\in R$, $\sum_{i\leqq n}\rho_i=0$, donc

$$\sum_{i,j\leqq n}|t_i(\omega)-t_j(\omega)|^p\rho_i\rho_j\leqq 0;$$

d'où :

$$\sum_{i,j\leq n} \| t_i - t_j \|_p^p \rho_i \rho_j = \int_E \sum_{i,j} | t_i(\omega) - t_j(\omega) |^p \rho_i \rho_j \, d\mu(\omega) \leq 0.$$

b. La condition est nécessaire; supposons d'abord $L^p(E, \mu) = l^p$. Posons

$$\begin{aligned}\Phi_n(\xi_1, \ldots, \xi_n) &= f\left([|\xi_1|^p + \ldots + |\xi_n|^p]^{\frac{1}{p}}\right) \quad (p < \infty),\\ &= f(|\xi_1| \cup \ldots \cup |\xi_n|) \quad (p = \infty).\end{aligned}$$

Soit P_n la probabilité dont Φ_n est la transformée de Fourier; comme $\Phi_{n+1}(\xi_1, \ldots, \xi_n, 0) = \Phi_n(\xi_1, \ldots, \xi_n)$, d'après le théorème de Kolmogorov, il existe une suite de variables aléatoires $X_1, \ldots, X_n, \ldots$, définies sur un espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ et telles que

$$\Phi_n(\xi_1, \ldots, \xi_n) = E[\exp i(\xi_1 X_1 + \ldots + \xi_n X_n)].$$

La suite X_i est en dépendance symétrique. Il existe donc [*cf.* (2)], une σ-algèbre $\mathcal{B} \subset \mathcal{A}$ telle que les X_n soient conditionnellement indépendantes et équidistribuées par rapport à $\mathcal{B}$.

Désignons par $P(\omega, dx)$ la probabilité conditionnelle régulière [*cf.* (3)] pour X_1 par rapport à $\mathcal{B}$. On a

$$E^{\mathcal{B}} \exp i\xi X_r = E^{\mathcal{B}} \exp i\xi X_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\xi x} p(\omega, dx) = \varphi_\omega(\xi)$$

et

$$E^{\mathcal{B}} \exp i(\xi_1 X_1 + \ldots + \xi_n X_n) = \prod_{1=r}^{n} E^{\mathcal{B}} \exp(i\xi_r X_1),$$

soit

$$\Phi_n(\xi_1, \ldots, \xi_n) = E\left[\prod_1^n \varphi_\omega(\xi_r)\right].$$

Soient ξ et $\eta \in Q^+$. On a

$$E[\varphi_\omega(\xi) - \varphi_\omega(-\xi)]^2 = \Phi_2(\xi, \xi) - 2\Phi_2(\xi, -\xi) + \Phi_2(-\xi, -\xi) = 0.$$

Donc $\varphi_\omega(\xi)$ est réelle p. s. puisque φ_ω est continue.

$$\begin{aligned}&E\left(\left|\varphi_\omega\left[(\xi+\eta)^{\frac{1}{p}}\right] - \varphi_\omega\left(\xi^{\frac{1}{p}}\right)\varphi_\omega\left(\eta^{\frac{1}{p}}\right)\right|^2\right)\\ &= \Phi_2\left[(\xi+\eta)^{\frac{1}{p}}, (\xi+\eta)^{\frac{1}{p}}\right] - 2\Phi_3\left[(\xi+\eta)^{\frac{1}{p}}, \xi^{\frac{1}{p}}, \eta^{\frac{1}{p}}\right] + \Phi_4\left(\xi^{\frac{1}{p}}, \eta^{\frac{1}{p}}, \xi^{\frac{1}{p}}, \eta^{\frac{1}{p}}\right) = 0.\end{aligned}$$

Comme φ_ω est continue, on en déduit qu'on a p. s. :

$$\varphi_\omega(\xi) = \exp(-a(\omega)|\xi|^p).$$

Pour $p > 2$, $e^{-a|\xi|^p}$ n'est une fonction caractéristique que si $a = 0$; d'où le résultat.

Si $p \leqq 2$, $a(\omega) = \lim(1 - \varphi_\omega(\xi)) |\xi|^{-p} (\xi \to 0)$; donc $a(\omega)$ est une variable positive de répartition σ, d'où

$$f(\xi) = \Phi_1(\xi) = \mathrm{E}\varphi_\omega(\xi) = \int_0^\infty e^{-u\xi^p} d\sigma(u).$$

Si $p = \infty$, on a $\mathrm{E}[\varphi_\omega(\xi)] = \mathrm{E}(\varphi_\omega^2(\xi)) = \Phi_1(\xi)$, d'où $\varphi_\omega = 1$ p. s. Le théorème est ainsi démontré pour l^p; or $\mathrm{L}^p(\mathrm{E}, \mu)$ contient, puisqu'il est de dimension infinie, un sous-espace isométrique à l^p, d'où le théorème 1.

C. Donnons maintenant un résumé de la démonstration du théorème 2. Elle s'appuie sur la caractérisation suivante des espaces L^p.

Théorème 3. — *Soit* Z *un espace de Banach sur* R, *réticulé, tel que :*

a. $\| |f| \| = \|f\|, \forall f \in \mathrm{Z}$;

b. $\|f + g\|^p \geqq \|f\|^p + \|g\|^p \geqq \|f \cup g\|^p$ *quels que soient les éléments* f, $g \geqq 0$ *de* Z, *p étant un nombre réel* $\geqq 1$.

Alors il existe un espace mesuré (E, μ), *tel que* Z *soit isomorphe, en tant qu'espace de Banach réticulé, à* $\mathrm{L}^p(\mathrm{E}, \mu)$.

La démonstration est trop longue pour être donnée ici, elle utilise les résultats de [4].

Lemme [5]. — *Soit* Φ *une fonction réelle* $\geqq 0$, *définie sur* R^n, *telle que* $\Phi(x - y)$ *soit de type négatif sur* R^n *et telle que* $\Phi(\lambda x) = |\lambda|^p \Phi(x)$ *pour tout* $x \in \mathrm{R}^n$, *tout* $\lambda \in \mathrm{R}$ $(1 \leqq p \leqq 2)$.

Alors il existe une mesure $\mu \geqq 0$ *sur la sphère unité* S *de* R^n *telle que pour tout* $x \in \mathrm{R}^n$, $\Phi(x) = \int_{\mathrm{S}} |\langle x, s \rangle|^p d\mu(s)$.

On en déduit le théorème 2 dans le cas où B est de dimension finie n : on prend $\Phi(x) = \|x\|^p$ et l'on voit que l'application linéaire $\mathrm{B} \to \mathrm{L}^p(\mathrm{S}, \mu)$, qui à $x \in \mathrm{B}$ fait correspondre la fonction $s \to \langle x, s \rangle$ sur S est une isométrie.

Soit alors B un espace de Banach sur lequel $\|x - y\|^p$ soit de type négatif et $\mathcal{F}$ la famille des sous-espaces de dimension finie de B. A chaque $\mathrm{F} \in \mathcal{F}$, on peut associer un espace de Banach $\mathrm{L}_\mathrm{F}^p = \mathrm{L}^p(\mathrm{S}_\mathrm{F}, \mu_\mathrm{F})$ et une isométrie i_F de F dans L_F^p d'après ce qui précède.

On pose $\mathrm{X}(\mathrm{F}) = \{\mathrm{G};\ \mathrm{G} \in \mathcal{F},\ \mathrm{G} \supset \mathrm{F}\}$. $\mathrm{X}(\mathrm{F}) \neq \emptyset$ [car $\mathrm{F} \in \mathrm{X}(\mathrm{F})$] et $\mathrm{X}(\mathrm{F}) \cap \mathrm{X}(\mathrm{G}) = \mathrm{X}(\mathrm{F} \oplus \mathrm{G})$. On en déduit qu'il existe un ultrafiltre $\mathfrak{U}$ sur $\mathcal{F}$ tel que $\mathrm{X}(\mathrm{F}) \in \mathfrak{U}$, quel que soit $\mathrm{F} \in \mathcal{F}$. Soit Λ_0 le quotient de $\prod_{\mathrm{F} \in \mathcal{F}} \mathrm{L}_\mathrm{F}$ par la relation d'équivalence :

$$(f_\mathrm{F})_{\mathrm{F} \in \mathcal{F}} \sim (g_\mathrm{F})_{\mathrm{F} \in \mathcal{F}} \iff \{\mathrm{F};\ f_\mathrm{F} = g_\mathrm{F}\} \in \mathfrak{U}.$$

Il est clair que Λ_0 est un espace vectoriel réticulé sur R, ainsi que son sous-espace

$$\Lambda_1 = \{(f_\mathrm{F})_{\mathrm{F} \in \mathcal{F}};\ \text{il existe un entier N tel que } \|f_\mathrm{F}\| \leqq \mathrm{N} \text{ pour tout } \mathrm{F} \in \mathcal{F}\}.$$

Sur Λ_1, on définit une semi-norme en posant

$$\|(f_\mathrm{F})_{\mathrm{F} \in \mathcal{F}}\| = \lim_{\mathfrak{U}} \|f_\mathrm{F}\|.$$

Soit Λ_2 l'espace normé obtenu en faisant le quotient de Λ_1 par le sous-espace des éléments qui annulent cette semi-norme. On vérifie que le complété de Λ_2 est un espace de Banach réticulé qui satisfait aux conditions du théorème 3, donc est isomorphe à $L^p(E, \mu)$ pour un certain espace mesuré (E, μ).

Or on peut définir une application i de B dans Λ_1 par

$$i(x) = (f_F)_{F\in\mathcal{F}}, \qquad \text{avec} \begin{cases} f_F = i_F(x) & \text{si } x \in F, \\ f_F = 0 & \text{si } x \notin F. \end{cases}$$

En utilisant la définition de $\mathfrak{U}$, on voit facilement que i est linéaire et isométrique. Elle définit donc une isométrie de B dans $L^p(E, \mu)$.

(1) J. J. Schönberg, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 44, 1938, p. 522.
(2) J. Neveu, *Bases mathématiques du Calcul des Probabilités.*
(3) M. Loeve, *Probability Theory*, p. 360.
(4) Bohnenblust, *Duke Math. J.*; 6, 1940, p. 627-640.
(5) J. Georgi, *Thèse de 3e cycle de Calcul des Probabilités*, Paris, 1964, p. 116.

(*5, allée du Commerce, Fresnes, Seine.*)

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Existence et détermination générale du potentiel généralisé* $U(\dot{q}^\nu, q^\nu; t)$. Note (*) de M. SOULEYMANE NIANG, transmise par M. André Lichnerowicz.

Lorsque l'état d'un système constant $\mathcal{E}(t)$ dépend du temps t et de n paramètres $q^\nu(t)$ ($\nu = 1, 2, \ldots, n$), nous déterminons d'abord des conditions nécessaires et suffisantes d'existence d'un potentiel généralisé $U(\dot{q}^\nu, q^\nu; t)$ — dépendant de t, des q^ν et des $\dot{q}^\nu = dq^\nu/dt$ — dont dérive éventuellement le système de toutes les forces appliquées à $\mathcal{E}(t)$. Ces conditions concernent soit U (globalement), soit les coefficients de U.

Nous donnons ensuite une méthode de détermination de U, s'il existe, et deux exemples illustrant la méthode générale indiquée. On a envisagé le cas où les paramètres q^ν sont indépendants et le cas où ils sont soumis aux contraintes (2).

1. *Rappels et notations.* — Lorsque les q^ν sont indépendants et si $U(\dot{q}^\nu, q^\nu; t)$ existe, on a

$$(1)\qquad \mathcal{Q}_\nu = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial \dot{q}^\nu}\right) - \frac{\partial U}{\partial q^\nu}, \qquad \text{avec } \delta W = \mathcal{Q}_\nu \delta q^\nu, \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, n),$$

où δW désigne — dans toute évolution virtuelle de $\mathcal{E}(t)$ respectant t — le travail virtuel du système des forces appliquées à $\mathcal{E}(t)$.

Si les paramètres q^ν sont soumis à $(n - p)$ relations de la forme

$$(2)\qquad \dot{q}^\alpha = a^\alpha_\beta \dot{q}^\beta + b^\alpha \qquad (\beta = 1, 2, \ldots, p;\ \alpha = p + 1, \ldots, n),$$

$\mathcal{E}(t)$ dépend de p paramètres indépendants q^β et l'on a, toujours dans le cas d'existence de U,

$$(3)\qquad \begin{cases} \overline{\mathcal{Q}}_\beta = \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial \overline{U}}{\partial \dot{q}^\beta}\right) - \left(\dfrac{\partial \overline{U}}{\partial q^\beta} + \dfrac{\partial \overline{U}}{\partial q^\alpha} a^\alpha_\beta\right) + \dfrac{\partial U}{\partial \dot{q}^\alpha}\left(\dfrac{\partial \dot{\bar{q}}^\alpha}{\partial q^\beta} - 2\dot{\bar{a}}^\alpha_\beta\right) \\ \text{avec} \\ \overline{\delta W} = \overline{\mathcal{Q}}_\beta \delta q^\beta = (\mathcal{Q}_\beta + \mathcal{Q}_\alpha a^\alpha_\beta)\,\delta q^\beta; \qquad \delta q^\alpha = a^\alpha_\beta \delta q^\beta \\ \qquad (\beta = 1, 2, \ldots, p;\ \alpha = p + 1, \ldots, n), \end{cases}$$

où toute quantité surlignée est supposée exprimée — à l'aide de (2) et des relations dérivées — en fonction de t, des q^ν et des seules dérivées des paramètres indépendants q^β.

Nous poserons, dans tout ce qui suit,

$$(4)\qquad U = U_2 + U_1 + U_0,$$

où U_s : ($s = 1, 2$) est une fonction homogène de degré s en $\dot{q}^\nu$.

2. *Conditions nécessaires et suffisantes d'existence de* U. — Nous supposerons d'abord des paramètres q^ν indépendants. Dès lors, U existe si et seulement si l'expression $\mathcal{Q}_\nu \dot{q}^\nu$ peut se mettre sous la forme

$$(5)\qquad \begin{cases} \mathcal{Q}_\nu \dot{q}^\nu = \dfrac{d}{dt}(U_2 - U_0) + \dfrac{\partial U^*}{\partial t}, \\ \text{avec} \\ \dfrac{\partial U^*}{\partial t} = \dfrac{\partial U}{\partial t} \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, n). \end{cases}$$

Les relations (5) sont des conditions simples dites globales.

On obtient de façon un peu moins simple des conditions nécessaires et suffisantes d'existence de U portant sur les coefficients de U. En écrivant $\mathfrak{Q}_\nu$ sous la forme

$$\mathfrak{Q}_\nu = 2\alpha_{\nu\mu}\ddot{q}^\mu + \beta_{\nu\mu k}\dot{q}^\mu\dot{q}^k + \gamma_{\nu\mu}\dot{q}^\mu + \delta_\nu \qquad (\mu, \nu, k \in 1, \ldots, n). \tag{6}$$

On montre que U existe si et seulement si existent des fonctions $\chi_{\nu\mu}$, λ_ν et $\gamma^*_{\nu\mu}$ telles que

$$\left\{\begin{array}{l} \beta_{\nu\mu k} = 2\dfrac{\partial\chi_{\nu\mu}}{\partial q^k} - \dfrac{\partial\chi_{k\mu}}{\partial q^\nu}, \\ \gamma_{\nu\mu} - 2\dfrac{\partial\alpha_{\nu\mu}}{\partial t} = \gamma^*_{\nu\mu}, \\ \delta_\nu - \dfrac{\partial}{\partial q^\nu}(\delta^\mu q^\mu) = \dfrac{\partial\lambda_\nu}{\partial t}, \\ \text{avec} \\ \alpha_{\nu\mu} = \dfrac{1}{2}(\chi_{\mu\nu} + \chi_{\mu\nu}) = \alpha_{\mu\nu} \qquad (\mu, \nu, k \in 1, 2, \ldots, k), \\ \gamma^*_{\nu\mu} = -\gamma^*_{\mu\nu}, \end{array}\right. \tag{7}$$

les fonctions $\chi_{\nu\mu}$, α_ν et $\gamma^*_{\nu\mu}$ ne dépendant que de t et des paramètres q^ν.

Dans le cas où les q^ν sont liés par les contraintes (2), le potentiel $U(\dot{q}^\beta, q^\nu; t)$ se déduit de U par les relations (2).

3. *Détermination générale de* U. — Lorsque U existe, les relations (5_1) fournissent U_2 et U_0. Reste alors à connaître U_1 dont la détermination exige quelque attention.

En posant

$$\left\{\begin{array}{l} \mathfrak{Q}^*_\nu = \mathfrak{Q}_\nu - \dfrac{d}{dt}\left[\dfrac{\partial}{\partial\dot{q}^\nu}(U_2 + U_0)\right] + \dfrac{\partial}{\partial q^\nu}(U_2 + U_0) = \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial U_1}{\partial\dot{q}^\nu} - \dfrac{\partial U_1}{\partial q^\nu}\right) \\ \text{ou} \\ \mathfrak{Q}^*_\nu = f_{\nu\mu}\dot{q}^\mu + g_\nu \qquad (\mu, \nu \in 1, 2, \ldots, n). \end{array}\right. \tag{8}$$

On montre que U_1 est définie (à une constante près) par

$$U_1 = \frac{1}{2}\dot{q}^\nu \int (\mathfrak{Q}^*_\nu + g_\nu)\, dt \qquad (\nu = 1, 2, \ldots n). \tag{9}$$

Les relations (5_1) et (9_1) déterminent alors (4). Le potentiel $\overline{U}$ s'en déduit.

4. *Applications.* — *a.* Considérons le point matériel $\left[1, M, \vec{V}\right]_t$ libre et soumis à la seule force

$$\vec{f} = \left(\frac{\dot{\tau}^2 - 2\ddot{\tau}\tau}{C^2} - 1\right)\frac{\overrightarrow{OM}}{\tau^3}; \qquad \left|\overrightarrow{OM}\right| = \tau, \tag{10}$$

où O est un point fixe, C étant une constante.

Les considérations développées ci-dessus montrent que $\vec{f}$ dérive du potentiel

(11) $$U = -\frac{1}{\tau}\left(1 + \frac{\dot{\tau}^2}{C^2}\right).$$

b. Soit $[m, M(t), \vec{V}(t)]$ un point matériel que nous assimilerons à une particule électrique de charge q placée dans un champ électromagnétique $(\vec{E}, \vec{B})$; $\vec{E}$ et $\vec{B}$ désignant respectivement le vecteur champ électrique et le vecteur induction magnétique. La particule est alors sollicitée — dans le système Georgi — par la force

(12) $$\begin{cases} \vec{f} = q(\vec{E} + \vec{V} \wedge \vec{B}), \\ \text{avec} \\ \vec{E} = \vec{E}(M, t); \qquad \vec{B} = \vec{B}(M, t). \end{cases}$$

Nous supposerons, en négligeant éventuellement les interactions existant entre la particule et les champs $(\vec{E}, \vec{B})$ et toutes les autres forces, que $[m, M, \vec{V}]_t$ se meut sous l'action de la seule force $\vec{f}$.

Les champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont liés par les équations de Maxwell dont seules les deux suivantes :

(13) $$\operatorname{div} \vec{B} = 0, \qquad \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \vec{E}$$

seront utilisées ici.

Les relations (13) montrent qu'il existe un vecteur $\vec{A}(M, t)$ et un scalaire $\psi(M, t)$ tels que

(14) $$\vec{B} = \operatorname{rot} \vec{A}, \qquad \vec{E} = -\overrightarrow{\operatorname{grad}}\, \psi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}.$$

Il résulte alors de notre théorie que U existe et est défini par

(15) $$U = q(\psi - \vec{V}.\vec{A}).$$

La méthode donnant ici U ne s'apparente guère aux méthodes classiques (méthode d'essai).

(*) Séance du 2 août 1965.

(*Laboratoire de Mécanique,
Faculté des Sciences de Dakar, Sénégal.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Application du réducteur focal aux étoiles à émission dans la région de* NGC 2264. Note de Mlle **Marianne C. Bretz**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

G. Courtès [1] a décrit une utilisation possible de son réducteur focal pour la recherche des objets faibles à raies d'émission. Un prisme à champ normal (Fehrenbach) ou un réseau à transmission peut servir comme système dispersif.

Avec cette méthode un premier cliché pour la reconnaissance des étoiles ayant la raie H_α en émission a été obtenu le 7 janvier 1965 en 2 h de pose sur film 103*a*E avec le grand réducteur focal monté au foyer Newton du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence. Une chambre, ouverte à F/1, et un réseau de 600 traits/mm donnent une dispersion de 150 Å/mm dans un champ d'environ 1° de diamètre. Afin de pouvoir estimer la magnitude limite atteinte dans cette expérience nous avons pointé une région déjà bien étudiée et riche en étoiles à émission, la région de l'amas NGC 2264 [[2], [3]]. Un filtre Ilford 608 a été placé dans le faisceau pour limiter le domaine spectral transmis et ainsi éviter des superpositions trop importantes de spectres.

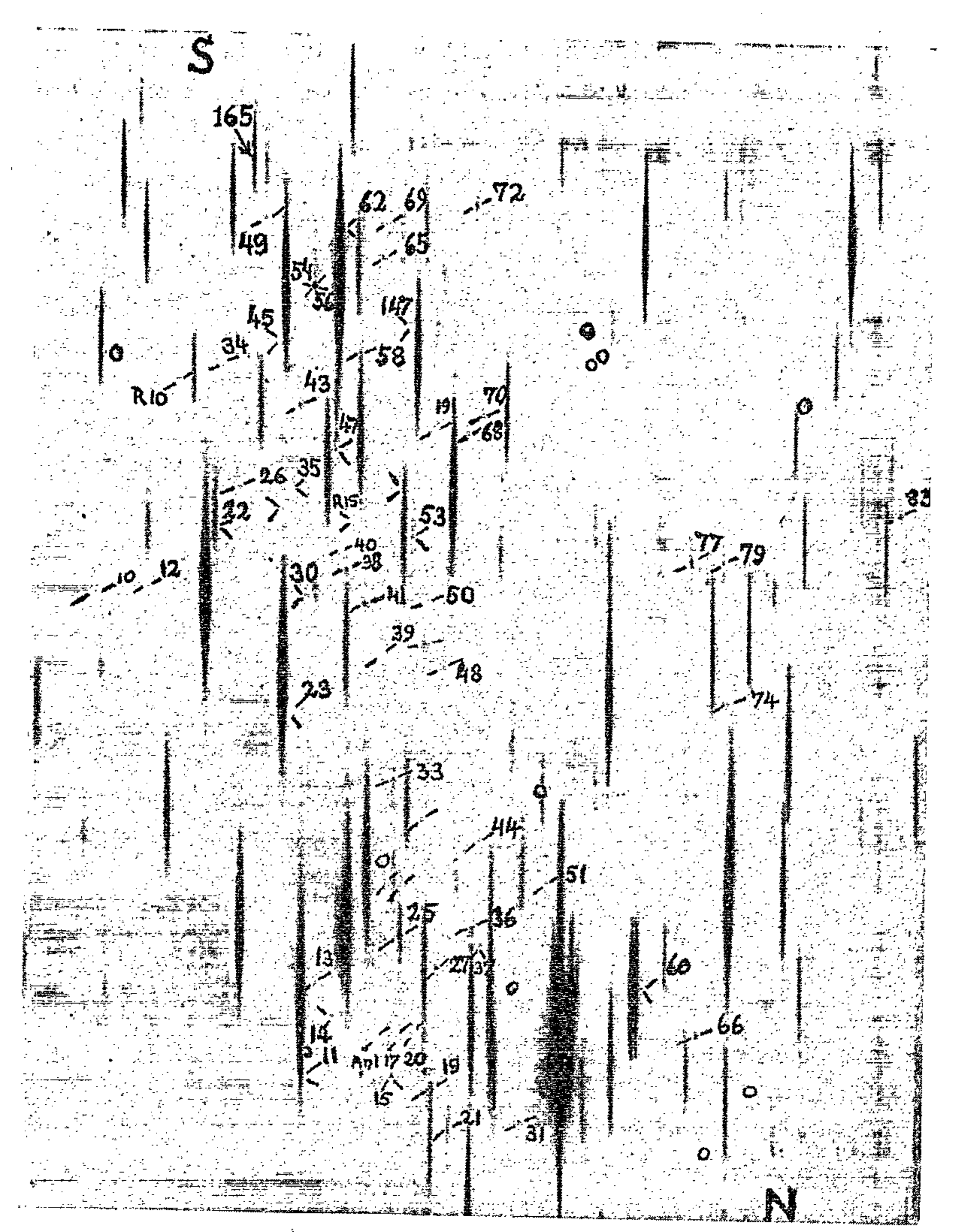
La figure montre à titre d'exemple une partie du cliché obtenu, où se trouvent, concentrées dans deux petits amas, la plupart des étoiles à émission de cette région. Les points noirs, parfois très faibles, représentent l'émission en H_α. Pour les étoiles plus brillantes on voit le spectre continu autour de H_α et la reconnaissance et l'identification des étoiles sont alors plus aisées. Parmi les étoiles assez brillantes on en remarque aussi quelques-unes qui sont caractérisées par une forte raie H_α en absorption.

Par suite de la grande ouverture de la chambre et du diamètre important du télescope, de vastes nuages d'hydrogène qui existent dans toute la région de l'amas apparaissent comme un fond assez intense et irrégulier sur le cliché.

Dans le Sud du NGC 2264 on voit très bien se projeter sur ce fond lumineux des nuages de matière obscure faisant partie d'un complexe de matière absorbante très étendu associé à cet amas. La projection de la surface de séparation entre ces deux milieux présente un bord très fin qui est plus lumineux que les régions voisines (« bright rim » en anglais). On reconnaît sur le cliché deux images monochromatiques de ce bord, l'une dans la lumière de H_α, l'autre, un peu moins intense, dans la lumière de [N II], λ 6 584 Å. L'orientation fortuite du réseau pour la prise de ce cliché a rendu possible la séparation nette des deux images.

Prenant comme base les mesures en U, B, V des étoiles non variables [2] on trouve comme magnitude limite de ce cliché, $V = 15{,}5$ environ, en ce qui concerne les spectres continus non élargis. Quant aux étoiles à

émission leur reconnaissance dépend à la fois de l'intensité de leur spectre continu, c'est-à-dire de leur magnitude proprement dite, et de l'intensité de leur émission H_α par rapport à l'intensité du spectre continu. La majorité des étoiles à émission de cet amas sont des étoiles du type *T. Tauri* [3]. Elles peuvent varier aussi bien en intensité de H_α qu'en magnitude, la relation entre ces deux variations étant inconnue. S'il y a une différence



Cliché de la région de NGC 2264, obtenu avec le réducteur focal avec réseau. Explication dans le texte.

de date entre le cliché considéré et les observations de comparaison, l'évaluation de la magnitude limite pour les étoiles à émission ne peut donc se faire qu'assez approximativement. Dans ces conditions la comparaison de notre cliché avec les observations de H_α de Herbig [3] et ses estimations de magnitude ainsi qu'avec les mesures en U, B, V de Walker [2] conduit à une magnitude limite des étoiles à émission d'environ 16,5 pour V en supposant une émission d'une intensité moyenne ou faible.

L'intensité de H_α, étant extrêmement variable dans les étoiles les plus faibles du type *T Tauri*, les résultats de notre cliché sur les émissions H_α qui diffèrent des observations antérieures [3] ne doivent pas surprendre. Nous avons repéré sur la figure les étoiles à émission découvertes à l'Observatoire de Lick [3] par leur numéro LH_α. Les étoiles LH_α 5, 28, 42, 55, 71, 78, 80, ne sont pas visibles en H_α à l'époque de notre observation.

L'identification sur notre cliché des étoiles suivantes LH_α 1, 6, 8, 24, 67 et 82 est douteuse. Rien ne peut être dit pour environ 10 étoiles LH_α cachées par des images d'étoiles plus brillantes, ni pour une autre dizaine d'étoiles LH_α qui sont hors des limites de notre champ. Par contre, nous avons trouvé quelques étoiles présentant H_α en émission. Ces étoiles n'étaient signalées que pour leur variation de magnitude. Ce sont les variables R 10, 15, 29, signalées par Rosino [5]. (L'étoile R 29 est l'étoile 147 de la liste de Walker, elle est signalée par ce dernier numéro dans notre figure), l'étoile Walker 191, seulement soupçonnée comme variable [2] et An 1. En 1952-1953 on a soupçonné que l'étoile An 1 avait une faible émission H_α [3]. En plus, six autres points d'émission faible trouvés sur le cliché original sont marqués sur la figure. Nous avons essayé de les identifier sur les cartes à notre disposition [[2], [3]]. Dans trois des six cas une identification semble certaine. Nous voudrions attirer l'attention sur l'étoile 165 de la liste photométrique de Walker [2], marquée par une flèche dans la figure, présentant sur notre cliché une émission moyenne très facile à déceler. Naturellement, la possibilité de fausses images ou d'accidents de l'émulsion n'est jamais complètement à rejeter (des petits cercles indiquent dans la figure de tels accidents de l'émulsion ou des poussières, ces dernières présentes sur les reproductions seulement). Toutefois, il résulte d'une inspection très soigneuse de l'original que l'émission de H_α dans cette étoile est réelle. La magnitude et les indices de couleur de l'étoile 165 étaient en 1956, $V = 10{,}94$, $B\text{-}V = +0{,}15$, $U\text{-}B = +0{,}01$. Par une comparaison de ces mesures avec celles des étoiles 159 et 182 [2] à type spectral connu on peut déduire pour 165 un type spectral proche de A 2-3, IV-V. Elle ne se place que peu au-dessus de la séquence principale dans le diagramme V, B-V. On trouve, de même, une assez bonne concordance avec des mesures photoélectriques de l'étoile 138 [2], qui est très près de l'étoile 165 dans le champ. Si une observation future, de préférence à l'aide d'un spectrographe à fente confirmait le type spectral ainsi déterminé et si l'appartenance de l'étoile 165 à l'amas était mise hors de doute, elle serait le deuxième exemple, après LH_α 25, d'une étoile du type A à émission dans cet amas. Mais l'étoile 165 est apparemment moins particulière que l'étoile LH_α 25 en ce qui concerne sa magnitude absolue. Néanmoins l'étoile 165 est intéressante parce qu'une émission n'a pas encore, à ma connaissance, été signalée. Cependant, pour ces étoiles dont l'émission est susceptible de varier avec le temps,

il est possible qu'on ne retrouve pas cette émission dans une prochaine observation.

Il serait très intéressant de continuer à observer, avec le procédé que nous avons employé, la région de l'amas NGC 2264 à cause de son importance sur le développement de nos connaissances sur l'évolution des étoiles. Il serait utile pour cette recherche de pouvoir atteindre une magnitude limite encore plus faible avec un réseau un peu moins dispersif. La prise d'au moins deux clichés à chaque époque d'observation est indispensable pour cette étude. Elle diminuerait le risque de confondre des émissions avec des fausses images et confirmerait les émissions soupçonnées, mais très faibles. Une orientation différente du réseau pour les deux poses permettrait de surveiller un plus grand nombre d'étoiles.

Il faudrait peut-être ici souligner le fait que le dispositif utilisé est remarquable par l'absence, apparemment complète, de fausses images qui pourraient se produire par des réflexions ou par l'apparition d'autres ordres.

En plus de ce programme proposé, s'étendant sur plusieurs années, l'application du réducteur focal avec réseau pourrait permettre l'étude des phénomènes qui durent quelques jours ou quelques semaines dans des régions comme celle de NGC 2264. On peut penser à des éruptions comparables à celles des novæ dont les éruptions durent assez longtemps. Jusqu'à maintenant ces deux types d'éruptions ont été observées surtout par des moyens de photographie à bande large.

Cette Note montre que, outre son utilisation habituelle pour l'étude des régions étendues en émission, le réducteur focal est aussi d'un grand intérêt pour la recherche et la surveillance dans un grand champ des étoiles faibles à raies d'émission.

(1) G. Courtès, *Astron. J.*, 69, 1964, p. 330; *Symposium de l'U. A. I. sur les grands télescopes*, avril 1965.
(2) M. F. Walker, *Ap. J.*, suppl. 2, 1956, p. 365.
(3) G. H. Herbig, *Ap. J.*, 119, 1954, p. 315.
(4) G. Courtès, *Ann. Astroph.*, 23, 1960, p. 115.
(5) L. Rosino, C. Grubissich et E. P. Maffei, *Contrib. Oss. Astrof. Asiago*, 1957, n° 82.
(6) G. H. Herbig, Communication privée, 1965.

(*Observatoire de Marseille*
et *Observatoire de Haute Provence,*
Saint-Michel-l'Observatoire, Basses-Alpes.)

RELATIVITÉ. — *Mouvement d'une particule dans un champ de gravitation extérieur. Rayonnement gravitationnel.* Note de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Principe.* — Diverses méthodes permettent d'expliciter, au moyen d'approximations successives, les lois du mouvement d'une particule monopolaire dans un champ de gravitation donné. En fait, dès qu'on veut tenir compte des corrections radiatives, le champ de référence est lui-même modifié par des termes du même ordre, termes qui traduisent les réactions des sources. Il n'existe donc plus de « champ extérieur donné » et la notion même de champ extérieur n'est plus définie sans ambiguïté (1).

Désignons par $\overset{*}{g}_{\mu\nu}$ le potentiel total ou potentiel vrai, bien entendu inconnu. A chaque ordre d'approximation, ce potentiel peut être scindé en potentiel de référence (métrique $g_{\mu\nu}$) formé par la sommation des approximations antérieures et en une fluctuation $\psi_{\mu\nu}$ qu'introduit, sur le champ de référence et à l'approximation considérée, l'ensemble des sources. A chaque ordre n, $\underset{n}{\psi}_{\mu\nu}$ se comporte comme un potentiel phénoménologique sur le champ de référence $\underset{(n-1)}{g_{\mu\nu}} = \sum_{p=0}^{n-1} \underset{p}{g}_{\mu\nu}$ puis, à l'ordre $n+1$, s'agrège à cette base.

Nous poserons

$$\overset{*}{g}_{\mu\nu}(x, \lambda) = g_{\mu\nu} + \lambda\psi_{\mu\nu}, \qquad \chi^{*}(x, \lambda) = \chi + \lambda\varkappa. \tag{1}$$

Insistons sur le fait que $g_{\mu\nu}$ n'est qu'en apparence linéaire en λ. Si l'on a résolu les équations du champ valables *globalement* jusqu'à l'ordre $n-1$, on posera

$$\left\{\begin{aligned} & g_{\mu\nu} = \underset{0}{g}_{\mu\nu} + \sum_{p=1}^{n-1} \lambda^p \underset{p}{g}_{\mu\nu}, \qquad && \chi = \underset{0}{\chi} + \sum_{p=1}^{n-1} \lambda^p \chi_p; \\ & \psi_{\mu\nu} = \lambda^{n-1} \underset{n}{\psi}_{\mu\nu}, && \varkappa = \lambda^{n-1} \underset{n}{\varkappa}. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Dans ce qui suit, nous supposerons constant le facteur de gravitation χ.

A partir des $\overset{*}{g}_{\mu\nu}$, on peut définir une connexion

$$\left\{ {\rho \atop \mu\nu} \right\}^{*} = \left\{ {\rho \atop \mu\nu} \right\} + \lambda \overset{*}{g}^{\rho\sigma} [\mu\nu, \sigma]_{\psi}, \tag{3}$$

avec

$$[\mu\nu, \sigma]_{\psi} = \frac{1}{2} (\nabla_\mu \psi_{\nu\sigma} + \nabla_\nu \psi_{\mu\sigma} - \nabla_\sigma \psi_{\mu\nu});$$

∇_ρ et $\overset{*}{\nabla}_\rho$ désignent les dérivations covariantes formées avec les symboles $\{\ \}$ et $\{\ \}^{*}$. La connexion (3) est formellement identique à une connexion de Rosen (2), mais elle traduit ici la déformation du champ

de référence due aux réactions des sources et non la retranscription bimétrique d'un même événement.

2. *Loi géodésique et déduction lagrangienne.* — En l'absence d'interactions, une particule monopolaire décrit une géodésique du champ de référence. En présence d'interactions, une loi géodésique est encore valable mais se rapporte au champ total. Cette propriété a été étudiée par M. Mathisson [3], puis par P. Havas et J. N. Goldberg [3]. Nous en proposons ici une déduction différente, indépendante du choix de la « métrique » de base et du degré d'homogénéité des termes matériels du lagrangien.

Les lois du champ et du mouvement sont obtenues par les variations de la densité lagrangienne non spécifiée :

$$(4)\qquad \overset{*}{\mathcal{G}} - \lambda\overset{*}{\mathcal{G}}' = \sqrt{-\overset{*}{g}}\,\overset{*}{\mathrm{G}}(\overset{*}{g}_{\mu\nu}, \partial_\rho\overset{*}{g}_{\mu\nu}) - \lambda\sum_{i=1}^{\mathrm{N}}\int_{-\infty}^{+\infty}{}^{(i)}\overset{*}{\Lambda}(\overset{*}{g}_{\mu\nu}, z^\alpha_{(i)})\,\delta_4(x^\alpha - z^\alpha_{(i)})\,d\tau_i;$$

$\overset{*}{\mathcal{G}}$ se rapporte au champ pur, $\overset{*}{\mathcal{G}}'$ aux sources *et à leurs interactions*; $z^\alpha_{(i)}$ et $\dot{z}^\alpha_{(i)}$ représentent, en fonction d'un paramètre τ_i, les coordonnées et la vitesse de la $i^{\text{ième}}$ particule sur sa ligne d'univers.

Dans les expressions de $\overset{*}{\mathcal{G}}$ et de $\overset{*}{\mathcal{G}}'$, le champ de référence $g_{\mu\nu}$ et ses perturbations $\psi_{\mu\nu}$ interviennent toujours par leurs combinaisons additives. Il en résulte que les dérivées variationnelles

$$(5)\qquad \sqrt{-\overset{*}{g}}\,\overset{*}{t}{}^{\mu\nu} = -\frac{\delta\overset{*}{\mathcal{G}}}{\delta\overset{*}{g}_{\mu\nu}},\qquad \sqrt{-g}\,t^{\mu\nu} = -\frac{\delta\overset{*}{\mathcal{G}}}{\delta g_{\mu\nu}},\qquad \sqrt{-g}\,\mathrm{A}^{\mu\nu} = \frac{1}{\lambda}\frac{\delta\overset{*}{\mathcal{G}}}{\delta\psi_{\mu\nu}}$$

satisfont

$$(6)\qquad \sqrt{-\overset{*}{g}}\,\overset{*}{t}{}^{\mu\nu} = \sqrt{-g}\,t^{\mu\nu} = -\sqrt{-g}\,\mathrm{A}^{\mu\nu}.$$

De même, les expressions $\sqrt{-\overset{*}{g}}\,\overset{*}{t}{}'^{\mu\nu}$, $\sqrt{-g}\,t'^{\mu\nu}$, $\sqrt{-g}\,\mathrm{A}'^{\mu\nu}$ définies d'une manière analogue à partir de $\overset{*}{\mathcal{G}}'$ satisfont des relations du type (6). $t^{\mu\nu}$ représente l'impulsion-énergie du champ de distorsions déduit de $\psi_{\mu\nu}$. $\mathrm{A}^{\mu\nu}$ est le premier membre des équations du champ. Si $\overset{*}{\mathcal{G}}$ coïncide avec la pseudo-densité classique construite avec les $\overset{*}{g}_{\mu\nu}$, $\overset{*}{t}{}^{\mu\nu}$ est le tenseur d'Einstein.

Les identités de Noether-Trautman [4] explicitées dans ce cas par Lederer-Tonnelat [4] s'écrivent

$$(7)\qquad \nabla_\rho(t_\mu{}^\rho - \lambda t'_\mu{}^\rho) + \frac{\lambda}{\sqrt{-g}}\int\overset{*}{\Lambda}_\mu\,\delta_4\,d\tau \equiv -\frac{\lambda}{2}(\mathrm{A}^{\rho\sigma} - \lambda\mathrm{A}'^{\rho\sigma})\,\nabla_\mu\psi_{\rho\sigma} + \lambda\nabla_\rho(\mathrm{A}^{\rho\sigma} - \lambda\mathrm{A}'^{\rho\sigma})\,\psi_{\mu\sigma}$$

en posant

$$(8)\qquad \overset{*}{\Lambda}_\mu = \frac{\delta\overset{*}{\Lambda}}{\delta z^\mu},\qquad t_\mu{}^\rho = g_{\mu\sigma}\,t^{\sigma\rho},\qquad \overset{*}{t}_\mu{}^\rho = \overset{*}{g}_{\mu\sigma}\,\overset{*}{t}{}^{\sigma\rho}.$$

Compte tenu de (6) il est possible, après quelques calculs, d'écrire (7) sous la forme suivante :

$$\overset{*}{\nabla}_\rho\sqrt{-\overset{*}{g}}\left(\overset{*}{t}_\mu{}^\rho - \lambda\overset{*}{t}{}'_\mu{}^\rho\right) + \lambda\sum_{i=1}^{\mathrm{N}}\int{}^{(i)}\overset{*}{\Lambda}_\mu\,\delta_4(x^\alpha - z^\alpha_{(i)})\,d\tau_i \equiv 0.$$

Si $\overset{*}{\nabla}_\rho \overset{*}{t}_\mu{}^\rho \equiv 0$, c'est-à-dire si $\overset{*}{\mathcal{G}}$ est la pseudo-densité de la Relativité générale ($\overset{*}{t}_\mu{}^\rho$ étant alors le tenseur d'Einstein), on obtient

$$(9) \qquad \sum_{i=1}^{N} \int {}^{(i)}\overset{*}{\Lambda}_\mu \delta_4 (x^\alpha - z^\alpha_{(i)})\, d\tau_i \equiv \overset{*}{\nabla}_\rho \sqrt{-\overset{*}{g}}\, \overset{*}{t'}_\mu{}^\rho$$

et cela, que les équations du champ soient réalisées ou non.

Les équations eulériennes du mouvement $\overset{*}{\Lambda}_\mu = 0$ sont donc *identiquement équivalentes* à une condition de conservation portant sur le seul tenseur d'impulsion-énergie matériel (comprenant les interactions), condition définie en fonction du champ *total*. Si

$$(10) \qquad {}^{i}\Lambda = \frac{2}{h} M_i c^2 (g_{\alpha\beta} \dot{z}^\alpha_i \dot{z}^\beta_i)^{\frac{h}{2}} \qquad (h \neq 0),$$

h définissant le degré d'homogénéité, on obtient

$$(11) \qquad \frac{\overset{*}{D}}{d\tau}\left[M_{(i)}(\tau_i) (\overset{*}{g}_{\alpha\beta} \dot{z}^\alpha_{(i)} \dot{z}^\beta_{(i)})^{\frac{h}{2}-1} g_{\gamma\lambda} \dot{z}^\lambda_i \right] = 0.$$

La condition $\dot{z}^\alpha \Lambda_\alpha = 0$ permet alors de définir une masse $m_{(i)}$ constante

$$(12) \qquad M_{(i)}(\tau_i) (\overset{*}{g}_{\alpha\beta} \dot{z}^\alpha_{(i)} \dot{z}^\beta_i)^{\frac{h-1}{2}} = \text{Cte} = m_{(i)}$$

et, en portant dans (11), d'obtenir les équations

$$(13) \qquad \frac{d}{d\tau} \frac{\overset{*}{g}_{\gamma\lambda} \dot{z}_{(i)}}{(\overset{*}{g}_{\alpha\beta} \dot{z}^\alpha_{(i)} \dot{z}^\beta_{(i)})^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{2} \frac{\dot{z}^\sigma \dot{z}^\lambda}{(\overset{*}{g}_{\alpha\beta} \dot{z}^\alpha_{(i)} \dot{z}^\beta_{(i)})^{\frac{1}{2}}} \partial_\gamma \overset{*}{g}_{\sigma\gamma} = 0$$

qui définissent le mouvement géodésique de la $i^{\text{ème}}$ particule dans le champ total $\overset{*}{g}_{\alpha\beta}$. Le résultat (13), obtenu par une autre voie par Havas-Goldberg, est formellement indépendant du choix de h ([8]). Non pas (12). Pour $h = 1$, par exemple, la masse M_i est elle-même constante.

3. *Équations du champ et rayonnement gravitationnel.* — Explicitons maintenant la pseudo-densité

$$\overset{*}{\mathcal{G}} = \frac{\sqrt{-\overset{*}{g}}}{\chi} \overset{*}{g}{}^{\mu\nu} \left[\begin{Bmatrix} \rho \\ \mu\nu \end{Bmatrix}^* \begin{Bmatrix} \sigma \\ \rho\sigma \end{Bmatrix}^* - \begin{Bmatrix} \rho \\ \mu\sigma \end{Bmatrix}^* \begin{Bmatrix} \sigma \\ \rho\nu \end{Bmatrix}^* \right]$$

relative au champ total. Les équations rigoureuses du champ obtenues à partir de (3), (9), (14) par variations $\delta\psi_{\mu\nu}$ s'écrivent

$$(15) \qquad \sqrt{-\overset{*}{g}} (\Lambda^{\mu\nu} - \lambda \Lambda'^{\mu\nu}) \equiv \sqrt{-\overset{*}{g}}\, \overset{*}{g}{}^{\mu\rho} \overset{*}{g}{}^{\nu\sigma} \left(F_{\rho\sigma} - \frac{1}{2} g_{\rho\sigma} g^{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} \right)$$
$$- \lambda\chi c^2 \sum_i \int M_i(\tau_i) (\overset{*}{g}_{\alpha\beta} \dot{z}^\alpha_{(i)} \dot{z}^\beta_{(i)})^{\frac{h}{2}-1} \overline{g}^\mu{}_\gamma \overline{g}^\nu{}_\varepsilon \dot{z}^\gamma_{(i)} \dot{z}^\varepsilon_{(i)} \delta_4\, d\tau_i = 0.$$

en posant

$$(16)\qquad F_{\mu\nu}=R_{\mu\nu}+\frac{\lambda}{2}\overset{*}{g}{}^{\sigma\lambda}(\nabla_\sigma\nabla_{(\mu}\psi_{\nu)\lambda}-\nabla_\sigma\nabla_\lambda\psi_{\mu\nu}-\nabla_{(\mu}\nabla_{\nu)}\psi_{\sigma\lambda})$$
$$-\lambda^2\overset{*}{g}{}^{\sigma\lambda}\overset{*}{g}{}^{\pi\tau}([\lambda\sigma,\pi]_\psi[\mu\nu,\tau]_\psi-[\mu\lambda,\pi]_\psi[\nu\sigma,\tau]_\psi).$$

$R_{\mu\nu}$ étant le tenseur d'Einstein formé avec le potentiel de référence et h, en raison de (12), disparaît dans (15).

Si, à l'ordre zéro, le champ de référence satisfait

$$R_{\mu\nu}(\underset{0}{g})=0\quad\text{et si}\quad\underset{0}{g}{}^{\rho\sigma}\overset{0}{\nabla}_\rho\underset{1}{\Phi}_{\sigma\lambda}=0\qquad\left(\underset{1}{\Phi}_{\sigma\lambda}=\underset{1}{\psi}_{\sigma\lambda}-\frac{1}{2}\underset{0}{g}_{\sigma\lambda}\underset{0}{g}{}^{\rho\tau}\underset{1}{\psi}_{\rho\tau}\right),$$

une paramétrisation $d\tau_i^2=g_{\alpha\beta}dz^\alpha dz^\beta$ conduit, à partir de (16), à l'approximation

$$\underset{0}{\overline{\Box}}\,\underset{1}{\Phi}_{\mu\nu}\simeq-2\chi c^2 M_0\int g_{\mu\gamma}g_{\nu\beta}\dot{z}^\gamma\dot{z}^\beta\delta_4(x^\alpha-z^\alpha_{(i)})\,d\tau_i,$$

$\underset{0}{\overline{\Box}}$ étant le laplacien au sens de De Rham adapté par A. Lichnerowicz (5) à un formalisme symétrique. Les solutions $\underset{1}{\Phi}{}^{\pm}_{\mu\nu}$, fonctions de Green (6) ou propagateurs (5) et leurs limites peuvent être calculées par des procédés connus [(6), (7)]. On en déduit, au moyen de (12) et de (13), les lois du mouvement dans le cas symétrique $(\Phi^+_{\mu\nu}+\Phi^-_{\mu\nu})$ et dans le cas de radiation. A cette approximation, le choix $\underset{0}{g}_{\mu\nu}=\eta_{\mu\nu}$ conduit aux résultats décrits par (H. G.). Il en est de même aux approximations d'ordre supérieur où la détermination de M_i par (12), mais non de $\overset{*}{g}_{\mu\nu}$ par (15), dépend du choix de h.

(1) A. Schild, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 9, 1961, p. 103; M. Carmeli, *Ann. Phys.*, 30, 1964, p. 168.

(2) N. Rosen, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 147; *Ann. Phys.*, 22, 1963, p. 1.

(3) M. Mathisson, *Acta Phys. Pol.*, 6, 1937, p. 163; P. Havas et J. N. Goldberg, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 398. Cette référence sera désignée par (H. G.).

(4) A. Trautman, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 7, 1957, p. 721; S. Lederer et M.-A. Tonnelat, *Nuovo Cimento*, 34, 1964, p. 833.

(5) A. Lichnerowicz, *Ann. di Mat.*, 1960, p. 170.

(6) B. S. De Witt et R. Brehme, *Ann. Phys.*, 9, 1960, p. 220; C. M. De Witt et B. S. De Witt, *Physics*, 1, 1964, p. 3.

(7) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, A, 167, 1938, p. 148.

(8) D'après (H. G.), $h=2$. D'autre part,

$$\underset{0}{g}_{\alpha\beta}=(\eta_{\alpha\beta})_{(\text{H. G.})},\qquad\sum_{p=1}^{n-1}\lambda^p\underset{p}{g}_{\mu\nu}+\lambda^n\underset{n}{\psi}_{\mu\nu}=\left(\sum_{p=1}^{n}\lambda^p\underset{p}{g}_{\mu\nu}\right)_{(\text{H. G.})}.$$

(11, *rue Monticelli, Paris*, 14e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de la fonction de distribution électronique d'un plasma lorentzien homogène par une méthode d'approximations successives.* Note (*) de M. **Raymond Jancel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On recherche les solutions du système infini d'équations vérifiées par les composantes de Fourier de la fonction de distribution électronique d'un plasma lorentzien homogène, sous la forme de développements suivant les puissances successives d'un petit paramètre caractérisant la non-linéarité du plasma.

Dans plusieurs Notes antérieures [([1]), ([2]), ([3])], nous avons établi une méthode générale pour le calcul de la fonction de distribution électronique f_e d'un plasma lorentzien inhomogène et anisotrope soumis à l'action de plusieurs champs électriques superposés. Cette méthode, fondée sur le développement de f_e en harmoniques sphériques et en séries multiples de Fourier, conduit à résoudre par approximations successives un système infini d'équations différentielles [*cf.* équ. (7) et (8) de ([2]) et Note ([3])].

Nous nous proposons ici de rechercher les solutions de ce système infini d'équations sous la forme de développements en série suivant un petit paramètre convenablement choisi et de préciser ainsi la signification des approximations utilisées dans ([3]). Pour simplifier cette étude, nous nous placerons dans les conditions suivantes : nous supposerons, d'une part que le plasma est homogène, le cas inhomogène demandant une étude particulière que nous aborderons ultérieurement; nous admettrons, d'autre part, que le plasma est isotrope, ce qui ne restreindra pas la généralité des résultats obtenus, ceux-ci pouvant s'étendre aisément du cas isotrope au cas anisotrope. Dans ces conditions et en négligeant les anisotropies d'ordre $l \geqq 2$, la fonction de distribution électronique d'un plasma lorentzien homogène s'écrit $\left(\vec{E} = m\vec{\Gamma}/e\right)$

$$f_e(\vec{v}, t) = f^{(0)}(v, t) + \vec{v}_e . \vec{f}^{(1)}(v, t),$$

$f^{(0)}$ et $\vec{f}^{(1)}$ vérifiant le système [*cf.* équ. (4) de ([2])] :

$$(1) \qquad \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \frac{1}{3v_e^2}\frac{\partial}{\partial v_e}\left(v_e^2 \vec{\Gamma} . \vec{f}^{(1)}\right) = J_{L.L.}(f^{(0)}), \qquad \frac{\partial \vec{f}^{(1)}}{\partial t} + \frac{\vec{\Gamma}}{v_e}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_e} = -\nu_1 \vec{f}^{(1)},$$

1. Plaçons-nous d'abord dans le cas simple où $\vec{E}$ est un champ alternatif de pulsation ω. On a $\vec{\Gamma} = \vec{\Gamma}_0 \cos \omega t$ et l'on cherche pour $f^{(0)}$ et $\vec{f}^{(1)}$ des solutions de la forme

$$(2) \qquad f^{(0)} = \sum_k f_k^{(0)} e^{ik\omega t}, \qquad \vec{f}^{(1)} = \sum_k \vec{f}_k^{(1)} e^{ik\omega t}.$$

Le plasma étant homogène, on montre qu'on doit avoir

$$f_1^{(0)} = f_3^{(0)} = \ldots = f_{2k-1}^{(0)} = \ldots = 0 \qquad \text{et} \qquad \vec{f}_0^{(1)} = \vec{f}_2^{(1)} = \ldots = \vec{f}_{2k}^{(1)} = \ldots = 0.$$

On voit alors que les coefficients de Fourier $f_{2k}^{(0)}$ et $\vec{f}_{2k+1}^{(1)}$ vérifient le système :

$$(3_1)\qquad 2ik\omega f_{2k}^{(0)} + \frac{1}{6v^2}\frac{d}{dv}\left[v^3\vec{\Gamma}_0\left(\vec{f}_{2k-1}^{(1)} + \vec{f}_{2k+1}^{(1)}\right)\right] = J_{\text{I.L.}}(f_{2k}^{(0)}),$$

$$(3_2)\qquad (2k+1)\,i\omega\vec{f}_{2k+1}^{(1)} + \frac{\vec{\Gamma}_0}{2v}\left(\frac{df_{2k}^{(0)}}{dv} + \frac{df_{2k+2}^{(0)}}{dv}\right) = -\nu_1\vec{f}_{2k+1}^{(1)}.$$

En exprimant $\vec{f}_{2k+1}^{(1)}$ en fonction des $f_{2k}^{(0)}$ et en se souvenant que

$$J_{\text{I.L.}}(f^{(0)}) = \frac{kT}{Mv^2}\frac{d}{dv}\left[v^2\nu_1\left(\frac{mv}{kT}f^{(0)} + \frac{df^{(0)}}{dv}\right)\right],$$

on obtient pour déterminer les $f_{2k}^{(0)}$ le système différentiel infini

$$(4)\qquad (\mathcal{D}-\alpha)f_{2k}^{(0)} = -\gamma\left[(O_{2k-1}+O_{2k+1})f_{2k}^{(0)} + O_{2k-1}(f_{2k-2}^{(0)}) + O_{2k+1}(f_{2k+2}^{(0)})\right],$$

où le paramètre $\gamma = M\Gamma_0^2/6kT\omega^2$ caractérise la non-linéarité du plasma et où les opérateurs $\mathcal{D}$ et $O_{2k\pm1}$ $(\alpha \equiv (m/kT)(4ik\omega/\delta\nu_1))$

$$(5)\qquad \begin{cases} \mathcal{D} \equiv \dfrac{1}{\nu_1 v^2}\dfrac{d}{dv}\left[\nu_1 v^2\left(\dfrac{mv}{kT}(\ldots) + \dfrac{d}{dv}(\ldots)\right)\right], \\ O_{2k\pm1} \equiv \dfrac{1}{2v^2\nu_1}\dfrac{d}{dv}\left[v^2\dfrac{\nu_1 - i(2k\pm1)\omega}{\dfrac{\nu_1^2}{\omega^2} + (2k\pm1)^2}\dfrac{d}{dv}(\ldots)\right]. \end{cases}$$

Si $\gamma \ll 1$, on peut chercher les solutions de (4) sous la forme de développements suivant les puissances successives de γ. En posant

$$(6)\qquad f_{2k}^{(0)} = \gamma^k(f_{2k,0}^{(0)} + \gamma f_{2k,1}^{(0)} + \ldots),$$

le système (4) se découple et les $f_{2k,0}^{(0)}$, $f_{2k,1}^{(0)}$, ... sont déterminées successivement par les équations

$$(7)\qquad \begin{cases} (\mathcal{D}-\alpha)f_{2k,0}^{(0)} = -O_{2k-1}(f_{2k-2,0}^{(0)}), \\ (\mathcal{D}-\alpha)f_{2k,1}^{(0)} = -(O_{2k-1}+O_{2k+1})(f_{2k,0}^{(0)}) - O_{2k-1}(f_{2k-2,1}^{(0)}), \quad \ldots \end{cases}$$

Par (7), les approximations successives de $f_{2k}^{(0)}$ sont déterminées à tous les ordres par la résolution d'une équation différentielle du second ordre faisant intervenir dans tous les cas l'opérateur différentiel linéaire $[\mathcal{D} - (m/kT)(4ik\omega/\delta\nu_1)]$. L'équation $\mathcal{D}\Psi = 0$ admet toujours comme solution particulière une fonction maxwellienne de la forme $\Psi = e^{-mv^2/2kT}$. Il vient en particulier pour les premiers ordres

$$(8)\qquad \mathcal{D}f_{0,0}^{(0)} = 0, \quad \text{d'où} \quad f_{0,0}^{(0)} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

puis

$$(9)\qquad \begin{cases} \mathcal{D}f_{0,1}^{(0)} = -(O_{-1}+O_1)f_{0,0}^{(0)}, \quad \mathcal{D}f_{0,2}^{(0)} = -(O_{-1}+O_1)f_{0,1}^{(0)} - [O_{-1}(f_{-2,0}^{(0)}) + O_1(f_{2,0}^{(0)})], \\ (\mathcal{D}-\alpha)f_{2,0}^{(0)} = -O_1(f_{0,0}^{(0)}), \quad \ldots \end{cases}$$

2. Le cas où $\omega \ll \delta\bar{\nu}_1$ doit être examiné à part. Dans une première étape on peut en effet négliger dans (7) les termes en $(m/kT)(4ik\omega/\delta\nu_1)$; on retrouve ainsi, dans ce cas particulier, des résultats équivalents à ceux de Gurevich [4]. Mais, si le champ extérieur est suffisamment fort,

il peut arriver que le paramètre γ ne soit plus petit; le développement (6) perd alors son intérêt et il faut rechercher un autre petit paramètre.

Dans le cas $\nu_1 =$ Cte, avec $\omega \ll \delta\nu_1$, l'opérateur $O_{2k\pm 1}$ se réduit à

$$\frac{\omega^2}{\nu_1^2}\,\frac{1}{2v^2}\,\frac{d}{dv}\left[v^2\frac{d}{dv}(\ldots)\right] \equiv \frac{\omega^2}{\nu_1^2}\,O. \tag{10}$$

On est alors conduit à définir un nouvel opérateur ϖ' par

$$(1+\gamma')\,\varpi' \equiv (\varpi - 2\gamma' O), \tag{11}$$

avec $\gamma' = \gamma(\omega^2/\nu_1^2)$. Avec ces définitions, le système (4) met en jeu le petit paramètre $\varepsilon = \gamma'/(1+\gamma')$, qui demeure inférieur à 1 quelles que soient l'amplitude et la pulsation du champ extérieur. On a naturellement $\varepsilon \simeq \gamma'$ si $\gamma' \ll 1$; (4) devient alors

$$\varpi' f^{(0)}_{2k} = -\varepsilon[O(f^{(0)}_{2k-2} + f^{(0)}_{2k+2})] \tag{12}$$

et l'on cherche ses solutions sous la forme

$$f^{(0)}_{2k} = \varepsilon^k (f^{(0)}_{2k,0} + \varepsilon^2 f^{(0)}_{2k,1} + \ldots). \tag{13}$$

On retrouve ainsi l'approximation « adiabatique » obtenue par divers auteurs [(4) et (5)]; faisons remarquer toutefois que le cas général où ν_1 dépend de v exige une étude particulière.

3. Considérons maintenant le cas où le plasma est soumis à deux champs h. f. superposés dont l'un est modulé en amplitude. On a alors :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\Gamma}_{01}(1 + \mu_0\cos\Omega t)\cos\omega_1 t + \vec{\Gamma}_{02}\cos\omega_2 t \tag{14}$$

et l'on cherche pour $f^{(0)}$ et $\vec{f}^{(1)}$ des développements en séries multiples de Fourier [*cf.* (2)]. On est ainsi conduit à résoudre le système infini suivant (avec $\omega_{nkp} = n\omega_1 + k\Omega + p\omega_2$) :

$$\begin{aligned}(15_1)\quad & i\omega_{nkp} f^{(0)}_{nkp} + \frac{1}{6v^2}\frac{d}{dv}\\ & \times\Big\{v^3\vec{\Gamma}_{01}\Big[\vec{f}^{(1)}_{n-1,kp} + \vec{f}^{(1)}_{n+1,kp}\\ &\qquad + \frac{\mu_0}{2}\Big(\vec{f}^{(1)}_{n-1,k-1,p} + \vec{f}^{(1)}_{n+1,k-1,p} + \vec{f}^{(1)}_{n-1,k+1,p} + \vec{f}^{(1)}_{n+1,k+1,p}\Big)\Big]\\ &\qquad\qquad + v^3\vec{\Gamma}_{02}\Big(\vec{f}^{(1)}_{n,k,p-1} + \vec{f}^{(1)}_{n,k,p+1}\Big)\Big\} = \mathrm{J_{I.L.}}(f^{(0)}_{nkp});\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(15_2)\quad & i\omega_{nkp}\vec{f}^{(1)}_{nkp} + \frac{1}{2v}\\ & \times\Big\{\vec{\Gamma}_{01}\frac{d}{dv}\Big[f^{(0)}_{n-1,k,p} + f^{(0)}_{n+1,k,p}\\ &\qquad + \frac{\mu_0}{2}(f^{(0)}_{n-1,k-1,p} + f^{(0)}_{n+1,k-1,p} + f^{(0)}_{n-1,k+1,p} + f^{(0)}_{n-1,k+1,p})\Big]\\ &\qquad\qquad + \vec{\Gamma}_{02}\frac{d}{dv}(f^{(0)}_{nk,p-1} + f^{(0)}_{nk,p+1})\Big\} = -\nu_1\vec{f}^{(1)}_{nkp}.\end{aligned}$$

Comme on a toujours $\Omega \ll \omega_1, \omega_2$, on peut montrer que les coefficients $f^{(0)}_{nkp}$, avec n ou $p \neq 0$ sont négligeables devant les $f^{(0)}_{0k0}$ qui sont, à cette approximation ($\Omega/\omega_1 \ll 1$, $\Omega/\omega_2 \ll 1$), solutions du système

$$(16)\quad \left(\varpi - \frac{m}{kT}\frac{2ik\Omega}{\delta\nu_1}\right) f^{(0)}_{0k0} = -\frac{\gamma_1}{v^2\nu_1}\frac{d}{dv}\left\{\frac{v^2\nu_1}{1+\frac{\nu_1^2}{\omega_1^2}}\frac{d}{dv}\left[f^{(0)}_{0k0} + \mu_0\left(f^{(0)}_{0,k-1,0} + f^{(0)}_{0,k+1,0}\right) + \frac{\mu_0^2}{4}\left(f^{(0)}_{0,k-2,0} + 2f^{(0)}_{0k0} + f^{(0)}_{0,k+2,0}\right)\right]\right\} - \frac{\gamma_2}{v^2\nu_1}\frac{d}{dv}\left[\frac{v^2\nu_1}{1+\frac{\nu_1^2}{\omega_2^2}}\frac{df^{(0)}_{0k0}}{dv}\right],$$

avec $\gamma_1 = M\Gamma^2_{01}/6kT\omega_1^2$, $\gamma_2 = M\Gamma^2_{02}/6kT\omega_2^2$. Si $\vec{E}_{02} \ll \vec{E}_{01}$, on peut négliger les termes en γ_2 dans (16) et rechercher pour les $f^{(0)}_{0k0}$ des développements en γ_1 de la forme

$$(17)\quad f^{(0)}_{0k0} = \gamma_1^{k'}\left(f^{(0)}_{0k0,0} + \gamma_1 f^{(0)}_{0k0,1} + \ldots\right),$$

avec $k' = k/2$ si k est pair et $k' = (k-1)/2$ si k est impair. On obtient

$$(18)\quad \varpi f^{(0)}_{000,0} = 0, \quad \text{d'où} \quad f^{(0)}_{000,0} = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

puis

$$(19)\quad \begin{cases} \varpi f^{(0)}_{000,1} = -\left(1+\frac{\mu_0^2}{2}\right)\tilde{O}\left(f^{(0)}_{000,0}\right), \quad (\varpi - \alpha)\, f^{(0)}_{010,0} = -\mu_0 \tilde{O}\left(f^{(0)}_{000,0}\right), \\ (\varpi - \alpha')\, f^{(0)}_{020,0} = -\frac{\mu_0^2}{4}\tilde{O}\left(f^{(0)}_{000,0}\right), \end{cases}$$

où l'on a posé $\alpha' = (m/kT)(2i\Omega/\delta\nu')$ et

$$(20)\quad \tilde{O} \equiv \frac{1}{v^2\nu_1}\frac{d}{dv}\left[\frac{v^2\nu_1}{1+\frac{\nu_1^2}{\omega_1^2}}\frac{d}{dv}(\ldots)\right].$$

A cet ordre d'approximation, $f^{(0)}(v, t)$ s'écrit donc

$$(21)\quad f^{(0)}(v, t) = f^{(0)}_{000,0} + \gamma_1\left[f^{(0)}_{000,1} + f^{(0)}_{010,0}\, e^{i\Omega t} + f^{(0)}_{0-10,0}\, e^{-i\Omega t} + f^{(0)}_{020,0}\, e^{2i\Omega t} + f^{(0)}_{0-20,0}\, e^{-2i\Omega t}\right]$$

et l'on retrouve les résultats de ([3]). Ici, les coefficients γ_1 et γ_2 restent toujours petits puisque ω_1 et ω_2 sont les h. f. des ondes porteuses; la méthode précédente reste donc valable dans le cas où $\Omega \ll \delta\bar{\nu}_1$.

(*) Séance du 9 août 1965.

([1]) D. Basu, R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 84.
([2]) D. Basu, R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 837.
([3]) D. Basu, R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3877.
([4]) A. V. Gurevich, *Soviet Phys., J. E. T. P.*, 3, 1957, p. 895.
([5]) V. M. Fain, *Soviet Phys., J. E. T. P.*, 1, 1955, p. 205.

(*Institut Henri Poincaré,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de la rotativité magnétique de l'eau et des hydrocarbures saturés.* Note (*) de M. **Pierre Smet**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans une Note précédente [1], nous avons calculé la constante de Verdet V de la molécule d'hydrogène à partir des grandeurs moléculaires η et ξ définies antérieurement [[2], [3], [4]], soit

$$V = \frac{2\pi N \omega^2}{c}\left[\eta \frac{(n^2+2)^2}{9n} + \xi n\right] \tag{1}$$

(où n désigne l'indice de réfraction, ω est la pulsation de l'onde incidente et $N = \mathfrak{N}/\varphi_m$ représente le nombre de molécules par unité de volume).

Il a été montré [[1], [5]] que ξ est négligeable; il est donc plus commode de considérer, au lieu de V, la rotativité moléculaire

$$[\Omega]_M = \frac{2\pi \mathfrak{N} \omega^2}{c}\eta \tag{2}$$

qui possède l'avantage d'être indépendante de n et de l'état physique de la substance étudiée.

Il est facile de voir qu'en choisissant la fonction d'onde $\psi_0^{(0)}$ de la molécule non perturbée, sous forme d'un produit non antisymétrisé de fonctions décrivant divers ensembles d'électrons [fonctions de paires, orbitales moléculaires, fonctions de loges [6], etc.], η est additif par rapport à ces différents ensembles d'électrons.

Pour une molécule quelconque, η peut, par exemple, être calculé selon l'expression suivante :

$$\eta = \sum_{\text{liaisons}} \eta_{(\text{liaisons})} + \sum_{\text{doublets libres}} \eta_{(\text{doublets libres})} + \sum_{\text{électrons internes}} \eta_{(\text{électrons internes})} \tag{3}$$

analogue à celles utilisées dans les systématiques expérimentales [7].

2. Nous allons appliquer les notions précédentes au calcul de la rotativité de l'eau et des hydrocarbures saturés. Pour cela, il suffit de calculer les contributions des liaisons O—H, C—H et C—C (avec le carbone et l'oxygène dans un état d'hybridation tétraédrique), celles du doublet libre de l'oxygène dans H_2O et des électrons internes de l'oxygène et du carbone.

Le calcul de ces divers modules est identique à celui qui a été effectué dans le cas de la molécule d'hydrogène et a été conduit avec des fonctions à un et deux paramètres [1].

La fonction d'onde $\psi_{AB}^{(0)}$ d'une liaison A—B est prise sous forme d'un produit non antisymétrisé d'orbitales moléculaires L. C. A. O. $\varphi_{AB}^{(0)}$ du type

$$\varphi_{AB}^{(0)} = N[\varphi_A^{(0)} + k\varphi_B^{(0)}]. \tag{4}$$

Le doublet libre et les électrons internes sont décrits par une fonction d'onde $\psi_{AB}^{(0)}\psi_A^{(0)}$ produit non antisymétrisé d'orbitales atomiques $\varphi_A^{(0)}$ lesquelles sont ici des fonctions de Slater [8], soit :

— pour l'hydrogène :

$$\varphi^{(0)} = \left(\frac{\varepsilon^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon r}; \tag{5}$$

— pour le carbone et l'oxygène, tous deux dans un état d'hybridation tétraédrique sp^3 :

$$\varphi^{(0)} = \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z, \tag{6}$$

avec

$$s = \left(\frac{\alpha^5}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r\, e^{-\alpha r}, \tag{7.1}$$

$$p_z = \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r \cos\theta\, e^{-\beta r}. \tag{7.2}$$

a. La rotativité de l'eau (tableau I) a été calculée pour plusieurs longueurs d'onde avec les valeurs suivantes des coefficients :

$$\alpha = \beta = \frac{2,275}{a_0}, \qquad \varepsilon = \frac{1}{a_0}, \qquad k = 1,$$

Distance internucléaire $R_{O-H} = 0,96$ Å.

b. Le tableau II indique les modules des liaisonsC—H, C—C des hydrocarbures saturés, calculés pour diverses valeurs des coefficients α, β, ε, k et pour la longueur d'onde $\lambda = 5\,780$ Å.

La contribution des électrons internes du carbone est négligeable.

Les modules précédents permettent alors, suivant (3), d'obtenir les rotativités des hydrocarbures saturés. Certains résultats ont été rassemblés dans le tableau III.

3. Ces résultats numériques, les premiers, à notre connaissance, obtenus par voie purement théorique sont de l'ordre de grandeur convenable; néanmoins ils sont plus éloignés des valeurs expérimentales que dans le cas de l'hydrogène ou de celui du calcul de propriétés plus simples [suscep-

TABLEAU I.

		5 893.	5 780.	5 460.	4 360.
	λ (Å)	5 893.	5 780.	5 460.	4 360.
Un paramètre	$[\Omega]_M \cdot 10^5$	1,95	2,04	2,29	3,64
	Écart relatif par rapport à la valeur expérimentale (%)	66	66	66	67
Deux paramètres	$[\Omega]_M \cdot 10^5$	2,50	2,61	2,93	4,67
	Écart relatif par rapport à la valeur expérimentale (%)	57	57	57	58
Valeur expérimentale de $[\Omega]_M \cdot 10^5$ (9)		5,78	6,01	6,79	11,1

TABLEAU II.

		Coefficients de Slater.		Coefficients de Coulson.	
		C—H.	C—C.	C—H.	C—C.
$\alpha\, a_0$		1,625	1,625	2,98	2,98
$\beta\, a_0$		1,625	1,625	1,62	1,62
$\varepsilon\, a_0$		1	—	1	—
k		1	1	0,943	1
Longueur de liaison R (Å)		1,09	1,54	1,09	1,54
Un paramètre	η	0,16212	0,09293	0,14780	0,10305
	$[\Omega]_M \cdot 10^5$	4,54	2,60	4,14	2,89
Deux paramètres	η	0,16898	0,09290	0,15970	0,12369
	$[\Omega]_M \cdot 10^5$	4,73	2,60	4,47	3,46

TABLEAU III.

	Coefficients de Slater.				Coefficients de Coulson.				Valeur Expérimentale
	Un paramètre.		Deux paramètres.		Un paramètre.		Deux paramètres.		
	$[\Omega]_M \cdot 10^5$.	Écart (%).	$[\Omega]_M \cdot 10^5$.	Écart (%).	$[\Omega]_M \cdot 10^5$.	Écart (%).	$[\Omega]_M \cdot 10^5$.	Écart (%).	$[\Omega]_M \cdot 10^5$ (9).
CH_4	18,2	59	18,9	66	16,6	45	17,9	57	11,4
C_2H_6	29,8	96	31,0	104	27,7	82	30,3	99	15,2
C_5H_{12}	64,9	95	67,2	102	61,2	84	67,5	103	33,2
C_9H_{20}	111,6	101	115,4	108	105,9	91	117,1	111	55,5
$C_{10}H_{22}$	125,9	106	127,5	109	117,1	92	129,5	112	61,0
Cyclopentane C_5H_{10}	58,4	109	60,3	116	55,8	100	62,0	122	27,9
Cyclohexane C_6H_{12}	70,1	120	72,4	127	67,0	110	74,4	133	31,9

tibilité diamagnétique statique (10)]. Cet écart plus important (et qui peut s'accentuer par l'augmentation du nombre de paramètres à varier) est dû vraisemblablement, d'une part, à l'imperfection des fonctions non perturbées $\psi_0^{(0)}$ utilisées, d'autre part, au plus grand nombre de fonctions à déterminer. On peut remarquer en outre que la détermination de la

rotativité se fait par l'intermédiaire de celle de la polarisabilité électrique dont le calcul conduit souvent à des résultats moins exacts que ceux obtenus pour la susceptibilité magnétique. Il est probable que l'emploi de fonctions $\psi_0^{(0)}$ plus élaborées conduirait à de meilleurs résultats, mais cela entraînerait des calculs numériques beaucoup plus longs.

(*) Séance du 12 juillet 1965.
(1) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 445.
(2) A. Crémieu, P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 843.
(3) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3123.
(4) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3319.
(5) M. P. Groenewege, *Mol. Phys.*, 6, 1962, p. 541.
(6) R. Daudel, *Les Fondements de la Chimie théorique*, Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 89, 190 et suiv.
(7) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(8) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.
(9) R. de Mallemann, *Constantes sélectionnées*, Hermann, Paris, 1951.
(10) J. Tillieu, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 631.

(*Département de Physique de la Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Chatillon, Lille, Nord.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Étude expérimentale de la propagation dans un guide d'onde rectangulaire surdimensionné.* Note (*) de Mlle **Michèle Peaudecerf** et M. **Serge Lefeuvre**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude expérimentale de la configuration des champs électriques dans un guide d'onde rectangulaire surdimensionné excité par une transition pyramidale et terminé par un court-circuit mobile. On montre que pour certaines positions du court-circuit le mode fondamental se propage seul.

Nous avons étudié la topographie du champ électrique dans un guide d'onde rectangulaire surdimensionné excité dans le mode fondamental H_{01} par une transition pyramidale très progressive et terminé par un court-circuit mobile. Le dispositif expérimental employé, décrit par la figure 1, comprend essentiellement une ligne de mesure dans le standard classique

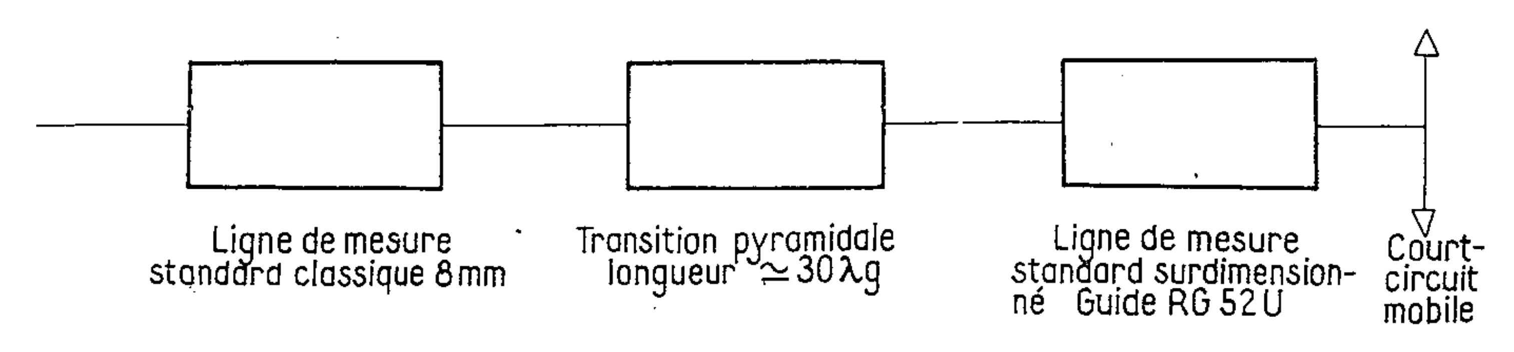


Fig. 1.

(bande 8 mm) et une ligne de mesure en guide surdimensionné (guide 3 cm RG.52.U). Cette dernière ligne permet de faire des mesures parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de propagation.

De nombreux auteurs [1] ont déjà signalé que dans ces conditions la courbe de variation du champ électrique dans le guide standard en fonction du déplacement du court-circuit présente quelques petites anomalies. Ces perturbations s'expliquent en considérant que l'ensemble formé par une longueur de guide surdimensionné, la transition et le court-circuit est une cavité résonnante pour les modes d'ordre supérieur, pour certaines positions du court-circuit mobile. Dans cette Note nous expliquons les résultats expérimentaux confirmant cette hypothèse, nous indiquons comment déterminer le mode supérieur prépondérant lors d'une résonance et nous montrons qu'en dehors des résonances, le mode H_{01} fondamental est très pur.

Nous avons reporté sur un même graphique (*fig.* 2) les courbes de variation en fonction du déplacement du court-circuit, du champ électrique dans le guide standard et dans le guide surdimensionné. On remarque que les perturbations dues aux résonances sont séparées par un intervalle

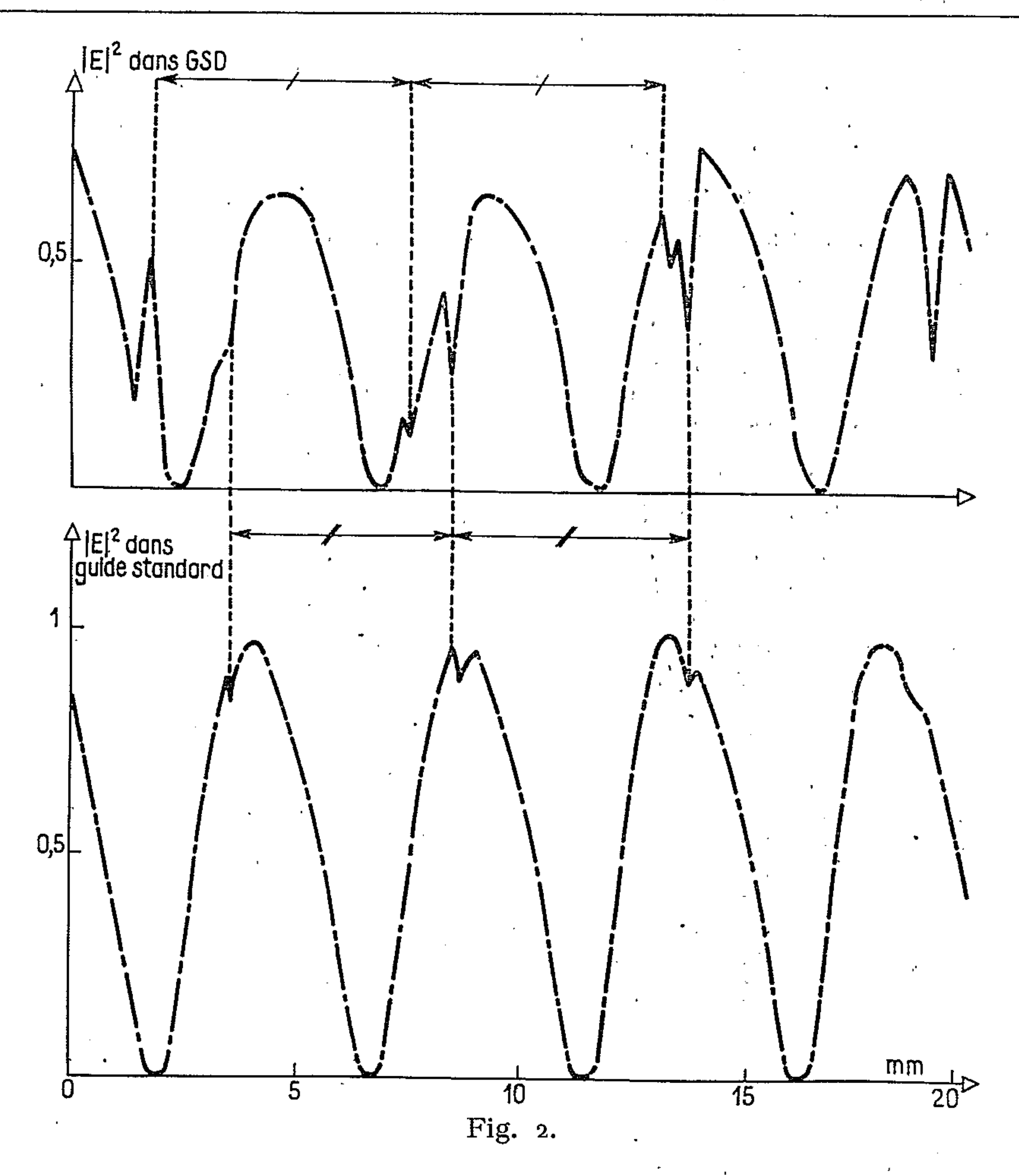

|E|² dans GSD
0,5
|E|² dans guide standard
1
0,5
0
5
10
15
20
mm

Fig. 2.

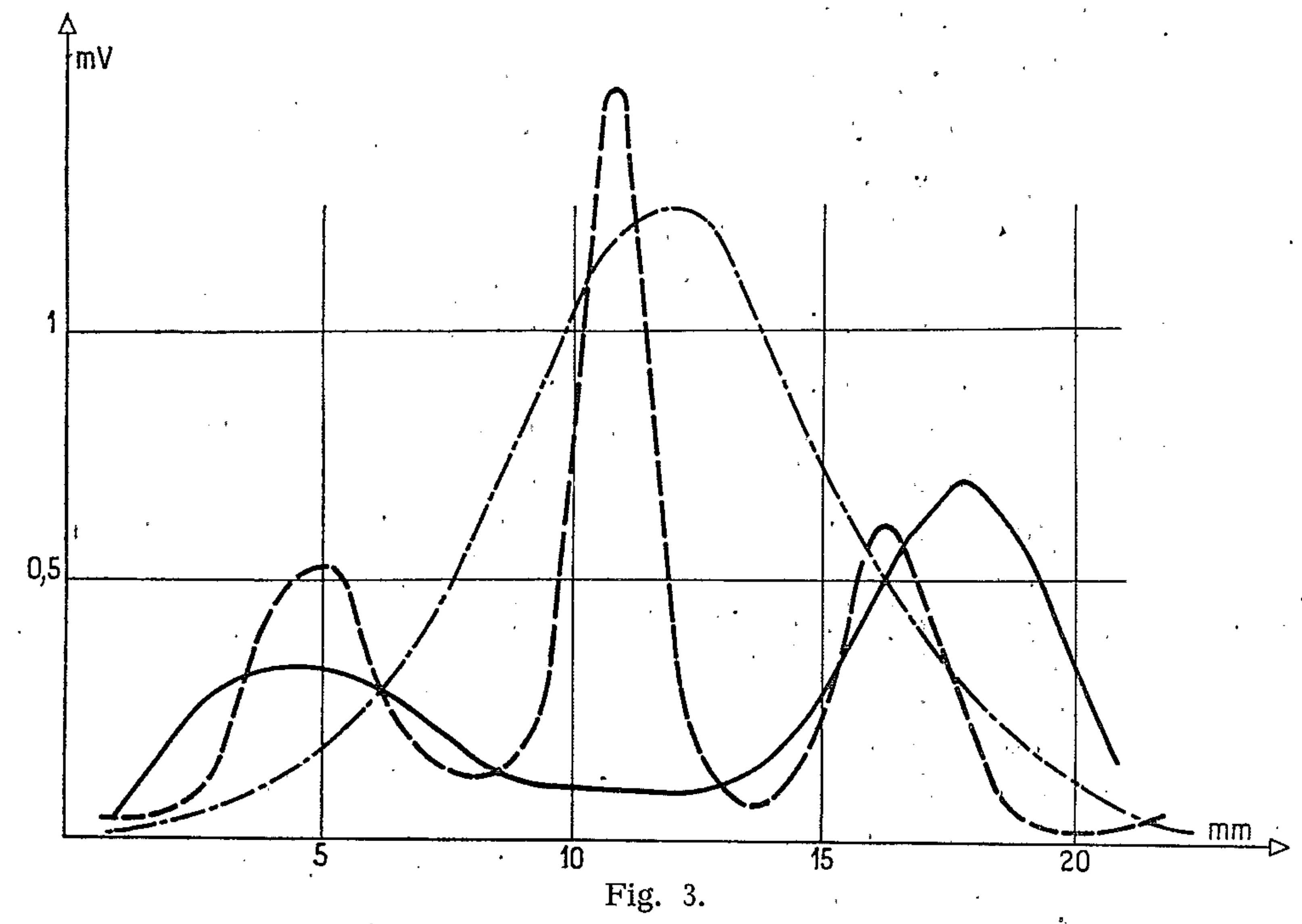

mV
1
0,5
5
10
15
20
mm

Fig. 3.

constant correspondant à la demi-longueur d'onde de propagation d'un mode d'ordre supérieur (sur notre exemple l'on note nettement $\lambda_g H_{02} = 10,2$ mm et $\lambda_g H_{03} = 10,8$ mm; seules, les perturbations produites par H_{02} sont visibles dans le standard classique et on note une brusque baisse du T.O.S. dans ce standard dans le rapport 1 à 1,5, ce qui traduit l'absorption d'énergie par ce mode). Nous avons mis en évidence les

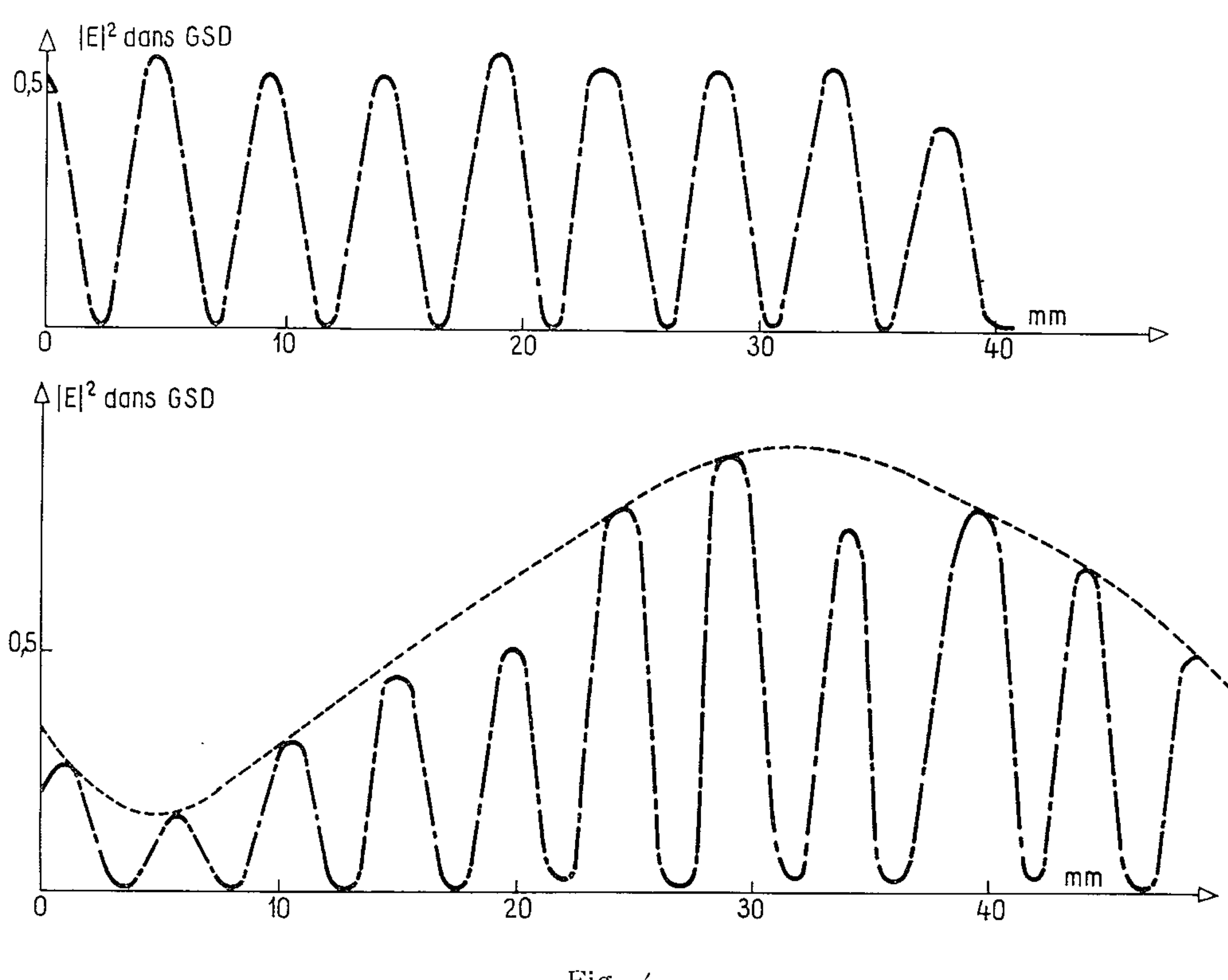


Fig. 4.

modes H_{02} et H_{03} par deux types de mesure, les mesures suivant l'axe de propagation et les mesures suivant un axe perpendiculaire. Les résultats sont illustrés par les courbes des figures 3 et 4.

La figure 3 représente la variation du champ électrique dans un plan de section droite pour trois positions différentes du court-circuit. On note nettement la prépondérance de H_{01} et H_{02} ou de H_{03}.

La figure 4 représente la variation du champ électrique le long de l'axe de propagation du guide surdimensionné pour deux positions du court-circuit. Sur la première courbe on note les battements entre les deux modes ce qui permet de mesurer la longueur d'onde $\lambda_g H_{03}$ par rapport à $\lambda_g H_{01}$. (Dans cet exemple nous retrouvons $\lambda_g H_{03} = 10,8$ mm) et le rapport des amplitudes des champs. (Dans cet exemple $E_{03}/E_{01} = 0,3$.) Sur la deuxième courbe le mode H_{01} est très pur.

Il est en outre possible d'atténuer l'influence des modes d'ordre supérieur en abaissant le coefficient de surtension de la cavité soit par l'emploi d'une grande longueur de ligne, soit par l'emploi d'un guide à pertes. Dans ce cas, la position du court-circuit n'a presque plus d'influence sur les modes et H_{01} est très pur loin de la transition.

Les mesures effectuées directement dans le guide surdimensionné permettent ainsi de donner une interprétation simple des résultats obtenus.

(*) Séance du 23 août 1965.

(1) BLED, BRESSON, PAPOULAR et WEGROWE, (*Onde électrique*, janvier 1964). *Nouvelles techniques d'utilisation des ondes millimétriques et submillimétriques.*

(*Laboratoire d'Électronique et Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Évaluation de l'épaisseur et du facteur de permittivité de la couche altérée d'une feuille de polyéthylène soumise à l'action des décharges partielles.* Note de MM. **Ludwick Badian**, **Bui Ai**, **Robert Lacoste** et **Christian Mayoux**, transmise par M. Léopold Escande.

La dégradation qui affecte un isolant soumis à l'action de décharges d'étincelle provoque une altération des propriétés électriques d'une couche superficielle dont l'épaisseur peut caractériser le pouvoir de pénétration de l'attaque. Un modèle simple permet de déterminer cette épaisseur en même temps que les caractéristiques diélectriques du matériau ainsi dégradé.

On sait qu'on qualifie de « partielles » les décharges, du type étincelle, qui prennent naissance dans les occlusions gazeuses d'un isolant solide ou dans l'atmosphère qui le baigne, sans qu'elles se propagent directement d'une électrode à l'autre. Un moyen simple de caractériser la résistance du matériau à l'action érosive de ce phénomène consiste à soumettre la surface d'une éprouvette aux décharges qui se développent dans une lame de gaz la séparant de l'électrode haute tension.

Une feuille de polyéthylène placée dans ces conditions prend l'aspect d'un dépoli blanchâtre, caractéristique de l'altération que subit l'échantillon. La spectrographie infrarouge rend compte de ces modifications de structure et des observations consécutives à des grattages successifs de la face exposée ont montré [1] que l'attaque se limitait pratiquement à une couche superficielle d'épaisseur finie au-delà de laquelle l'isolant pouvait être considéré comme intact (*fig.* 1 *a*).

Cette constatation conduit tout naturellement à considérer comme modèle de la feuille isolante deux condensateurs en série (*fig.* 1 *b*), dont les grandeurs caractéristiques seront affectées, dans ce qui suit, de l'indice 1 pour la partie dégradée et de l'indice 2 pour la partie saine. La seule mesure de la capacité totale C est évidemment insuffisante pour permettre la détermination du facteur de permittivité ε_1 et de l'épaisseur e_1 de la première; elle donne simplement une forme numérique à la relation entre ces deux grandeurs, si l'on connaît l'épaisseur totale e, la surface S de l'échantillon et le facteur de permittivité ε_2 du polyéthylène non altéré, soit

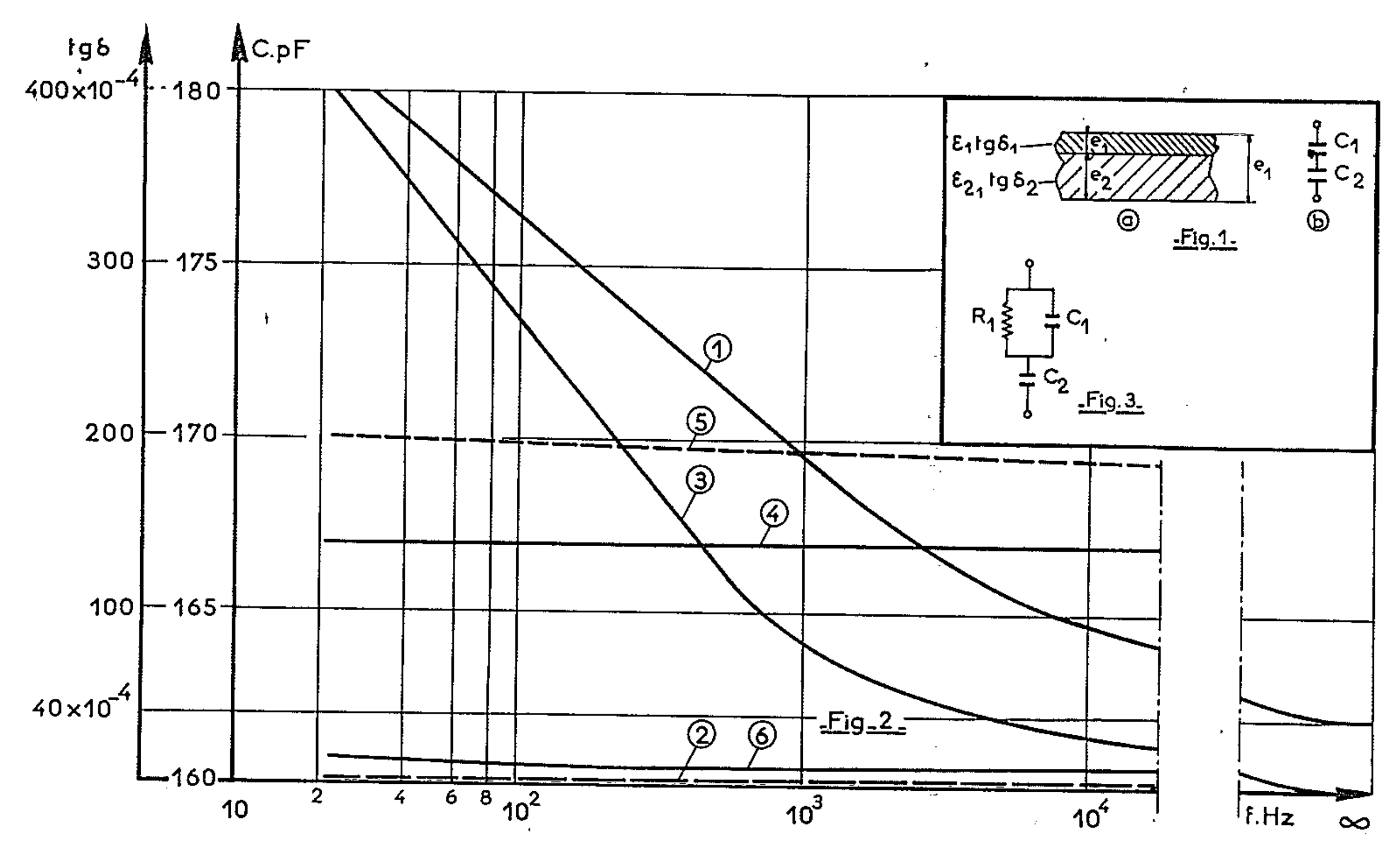
$$e_1 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}\left(\frac{S}{C}\varepsilon_0\varepsilon_2 - e\right). \qquad (1)$$

Il est donc nécessaire de compléter le modèle en faisant intervenir les pertes des constituants en présence; on pourra toujours le ramener à un dipôle élémentaire caractérisé par une capacité C et la tangente de son angle de perte δ. Ces deux grandeurs s'exprimeront, en fonction de la fréquence f et des éléments du circuit, sous forme de fractions

rationnelles dont la comparaison avec des valeurs expérimentales des courbes $C(f)$ et $\text{tg}\,\delta(f)$ permettra de connaître les valeurs des inconnues du modèle.

Dans le cas présent, des données très utiles pour le tracé du schéma se déduisent immédiatement de la figure 2 où sont tracées, en particulier, la courbe $\text{tg}\,\delta(f)$ relative au polyéthylène irradié, 1, et la courbe $\text{tg}\,\delta_2(f)$ d'une feuille vierge, 2. On remarque en effet les points suivants :

— d'une part, $\text{tg}\,\delta_2$ se maintenant pratiquement constant et égal à 2.10^{-4}, peut être considéré comme négligeable vis-à-vis de $\text{tg}\,\delta$ dont la valeur reste toujours supérieure à 40.10^{-4}; il paraît donc logique de ne tenir compte que des pertes de la couche dégradée;



1, tangente de l'angle de pertes du polyéthylène irradié, mesurée sans métallisation; 2, tangente de l'angle de pertes du polyéthylène vierge; 3, capacité du polyéthylène irradié mesurée sans métallisation; 4, capacité du polyéthylène vierge; 5, capacité du polyéthylène irradié mesurée avec métallisation; 6, tangente de l'angle de pertes du polyéthylène irradié mesurée avec métallisation.

— d'autre part, $\text{tg}\,\delta$ diminue sensiblement lorsque la fréquence augmente, ce qui conduit à mettre en place une résistance « parallèle ».

Le modèle est, en définitive, celui de la figure 3, où R_1 correspond aux pertes de la partie altérée.

Si l'on écrit l'impédance de ce dipôle, en fonction de la pulsation ω,

$$z = r_\omega - j\frac{1}{C_\omega \omega}, \tag{2}$$

les termes r_ω et C_ω ont respectivement pour expressions

$$r_\omega = \frac{R_1}{1 + R_1^2 C_1^2 \omega^2} \tag{3}$$

et

$$C_\omega = \frac{C_2 (1 + R_1^2 C_1^2 \omega^2)}{1 + R_1^2 C_1 (C_1 + C_2) \omega^2}. \tag{4}$$

Il suffit de se référer à la courbe expérimentale $C_\omega(f)$ de la figure 2, 3, et de relever les valeurs de C_ω correspondant à trois valeurs convenablement espacées de la fréquence pour trouver C_1, C_2 et R_1.

Le calcul consiste à tirer de (4) l'expression de R_1^2, soit

$$R_1^2 = \frac{C_2 - C_\omega}{C_1 \omega^2 [C_\omega (C_1 + C_2) - C_1 C_2]} \tag{5}$$

et à remplacer successivement dans cette dernière ω et C_ω par les coordonnées des points expérimentaux choisis. L'élimination de R_1^2, par division, entre les trois relations ainsi obtenues, conduit à deux équations dont les seules inconnues sont C_1 et C_2.

On obtient C_2 avec une très bonne précision puisqu'il s'agit de la plus petite des deux capacités en série. Pour l'échantillon qui a fait l'objet des expériences dont les résultats sont reportés sur la figure 2, nous avons trouvé $C_2 = 174{,}54$ pF. Sachant que $\varepsilon_2 = 2{,}30$ et connaissant le diamètre de l'électrode de mesure, soit 50 mm dans le cas présent, on en déduit l'épaisseur de la partie demeurée saine de l'éprouvette : $e_2 = 228{,}8\ \mu$m. L'épaisseur e de la feuille vierge déterminée, soit directement, à l'aide d'un micromètre, soit à partir d'une mesure de capacité, permet de calculer, par différence, la profondeur e_1 de la couche dégradée : $e = 239{,}2\ \mu$m, d'où $e_1 = 10{,}4\ \mu$m, valeur en bon accord avec les conclusions de l'étude spectrographique.

Bien que l'erreur sur C_1 soit sensiblement plus importante que sur C_2, il est cependant possible de donner une évaluation du facteur de permittivité du milieu altéré. En effet, le calcul de C_1, qui fait intervenir une différence de deux capacités assez voisines, peut néanmoins être connu à ± 15 % près si l'on admet que nos mesures ont été réalisées à ± 1 pF près; on trouve $C_1 = 2\,240$ pF et l'on en déduit immédiatement $\varepsilon_1 \simeq 1{,}35$. Ainsi peut-on affirmer que ε_1 est très inférieur à ε_2 et il faudrait qu'une erreur de près de 100 % par défaut ait été commise sur C_1 pour retrouver la valeur de 2,30, caractéristique du polyéthylène.

Ce résultat montre que, en dehors des modifications de structure qu'on peut mettre en évidence par des moyens physicochimiques [2], l'action des décharges partielles sur la texture de ce matériau se traduit par l'apparition de trous dans les régions voisines de la surface exposée qui devient poreuse. Cette conclusion s'est trouvée confirmée par l'expérience suivante : nous avons mesuré la capacité et la tangente de l'angle de pertes de

l'échantillon après qu'un film d'argent ait été déposé par évaporation sous vide. L'augmentation de la capacité que nous avons alors relevée et le fait que la tangente de l'angle de perte soit redevenue assez proche de sa valeur initiale (courbes 5 et 6 de la figure 2) prouve que du métal avait pu pénétrer à l'intérieur de la feuille, court-circuitant une partie de la couche dégradée.

La méthode d'investigation que nous venons de décrire est certes délicate à mettre en œuvre et elle nécessite un certain nombre d'hypothèses dont la plus importante suppose qu'il n'existe aucune dispersion des permittivités dans la bande de fréquences où l'on effectue les mesures. C'est la raison pour laquelle il paraît indispensable qu'elle soit assortie des moyens de contrôle propres à justifier ces hypothèses. Mais, lorsqu'elle a pu être appliquée à un isolant donné, son utilisation permet alors très simplement d'établir avec précision les corrélations existant entre la dégradation et les différents paramètres des décharges et, surtout, de suivre, car l'expérience n'est pas destructive, l'évolution dans le temps de cette dégradation.

(1) C. Mayoux, Travaux non encore publiés.

(2) J.-P. Carayon, *Contribution à l'étude de la dégradation du polyéthylène sous l'influence de l'ionisation gazeuse* (*Thèse de Doctorat de spécialité*, Toulouse, octobre 1962).

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne* et *Institut Telekomunikacji, Varsovie, Pologne.*)

MAGNÉTISME. — *Relaxation électronique dans un composé du vanadium au degré d'oxydation 4,66.* Note de M. **Jean-Gérard Théobald**, transmise par M. Louis Néel.

Étude de la relaxation et l'échange dans le composé de formule $V_6O_{14}6H_2O$.

L'hydrate de Glemser est un composé du vanadium au degré d'oxydation 4,66. Sa formule est $V_6O_{14}6H_2O$. Nous avons pu disposer d'échantillons de ce corps préparés par J. Bernard et F. Théobald (1). La résonance électronique dans ce composé est due aux centres V^{4+} qui existent à la concentration de 2.10^{18} par milligramme. Nous avons étudié la résonance de l'hydrate de Glemser à l'aide d'un spectromètre fonctionnant à 9 000 MHz (champ directeur d'environ 3 000 gauss).

Mesures du temps de relaxation spin-spin t_2 par modulation rapide du signal de résonance. — Pour mesurer t_2 directement, on a employé la méthode (2) de modulation rapide déjà décrite. Lorsqu'on module une raie de résonance à une fréquence $\Omega/2\pi$ voisine de $1/t_2$, le premier harmonique du signal de dispersion se compose d'un terme d'amplitude $u_{1,0}$ en phase avec le champ magnétique de modulation et d'un terme $u_{1,\pi/2}$ en quadrature avance. Soient S_1 et S_2 les aires comprises sous les courbes $u_{1,0}$ et $u_{1,\pi/2}$; lorsque le champ hyperfréquence H_1 n'est pas trop intense, on peut montrer théoriquement que $S_2/S_1 = -(1/2)\,\Omega t_2$. Cette méthode a donné le résultat suivant : $t_2 = 0{,}3.10^{-7}$ s à la température ambiante.

Étude du signal d'absorption par saturation progressive. — L'échantillon étudié est une poudre formée de cristallites pour lesquelles le facteur de Landé, tout en restant voisin de 2, dépend de l'orientation dans le champ magnétique directeur. Dans le cas le plus général, une cristallite donne une raie de résonance inhomogène. Cette raie est la superposition des raies de paquets de spins de demi-largeur $1/\gamma t_2$ et caractérisées par le temps de relaxation spin-réseau t_1. La demi-largeur de la fonction de répartition des paquets de spins est $1/\gamma T_2$.

Dans ces conditions, le signal d'absorption donné par l'ensemble de l'échantillon s'écrit

$$y = \int_{H_\parallel}^{H_\perp} \frac{\pi \chi_0 \omega_0 T_2 H_1 \, dH}{\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{1+\gamma^2 H_1^2 t_1 t_2}\left(\dfrac{1}{T_2} + \dfrac{\sqrt{1+\gamma^2 H_1^2 t_1 t_2}}{t_2}\right) \\ \times \left[1 + \dfrac{\gamma^2 (H'-H)^2}{\left(\dfrac{1}{T_2} + \dfrac{\sqrt{1+\gamma^2 H_1^2 t_1 t_2}}{t_2}\right)^2} \right] \sqrt{A(H-H_\perp)} \end{array} \right\}}$$

Dans cette relation :

H' est le champ magnétique directeur instantané;

H est le champ de résonance des cristallites dont l'axe de symétrie d'ordre 4 fait l'angle θ avec le champ magnétique directeur;

$H_{\perp}$ et $H_{\parallel}$ sont les valeurs de H correspondant respectivement à $\theta = 90$ et 0°;

χ_0 est l'aimantation statique;

$\omega_0/2\pi$ est la fréquence du klystron;

$A = H_{\parallel} - H_{\perp}$;

γ est le rapport gyromagnétique de l'électron.

Lorsque $1/T_2 < H_{\parallel} - H_{\perp}$ la relation précédente peut s'écrire

$$y = \frac{KH_1}{\sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2}},$$

où K est un facteur qui ne dépend que de la forme de la raie de résonance en l'absence de saturation. L'intérêt de cette dernière relation est qu'elle ne suppose plus rien quant au caractère homogène ou inhomogène de la raie de résonance d'une cristallite.

Expérimentalement, on trouve que l'absorption est bien représentée par la relation ci-dessus. En particulier la courbe $(H_1/y)^2$ tracée en fonction de H_1^2 est une droite.

Des mesures expérimentales on déduit :

$$t_1 t_2 = 0,50 \, . \, 10^{-14} \, s^2 \text{ à } 283^{\circ}K,$$
$$t_1 t_2 = 0,70 \, . \, 10^{-14} \, s^2 \text{ à } 77^{\circ}K.$$

Si l'on suppose t_2 indépendant de la température, on trouve en prenant pour t_2 la valeur obtenue par modulation :

$$t_1 = 1,6 \, . \, 10^{-7} \, s \text{ à } 283^{\circ}K,$$
$$t_1 = 2,3 \, . \, 10^{-7} \, s \text{ à } 77^{\circ}K.$$

On peut déterminer également un ordre de grandeur des paramètres t_1 et t_2 en mesurant la demi-largeur de la raie correspondant à un facteur de Landé $g = g_{\perp}$ (qui est la valeur de g la plus probable). La variation de cette demi-largeur est donnée par la relation $\delta H = \sqrt{t_1/t_2}\, H_1$ lorsque H_1 est suffisamment grand; on obtient alors $t_1/t_2 = 3$ à $283^{\circ}K$, $t_1/t_2 = 4,5$ à $77^{\circ}K$. Ces valeurs, combinées aux valeurs du produit $t_1 t_2$ donnent $t_1 = 1,2 \, . \, 10^{-7}$ s et $1,6 \, . \, 10^{-7}$ s respectivement à 283 et $77^{\circ}K$, et $t_2 \doteq 0,4 \, . \, 10^{-7}$ s et $0,35 \, . \, 10^{-7}$ s respectivement à 283 et $77^{\circ}K$. On voit que les résultats obtenus par différentes méthodes sont concordants.

Les mesures montrent que t_2 ne varie pratiquement pas avec la température et que t_1 varie très peu. Par ailleurs t_1 et t_2 sont du même ordre de grandeur. Ceci montre que la relaxation se fait par l'intermédiaire d'un mécanisme ne dépendant pas ou dépendant peu de la température. Le mécanisme le plus probable fait intervenir l'échange. En effet ce dernier est important dans l'hydrate de Glemser. Si l'on admet que la raie donnée par une cristallite est la superposition des raies de paquets de spins de

largeur $2\,\Delta H = 2/\gamma t_2$, on peut calculer une valeur minimale de l'intégrale d'échange par la relation [3]

$$\Delta H = \frac{H_{ss}^2}{H_e},$$

dans laquelle : H_{ss}^2 est le second moment dipolaire de la raie et $H_e^2 = 2{,}8\,[S(S+1)/\hbar^2\gamma^2]\,J^2$.

On trouve $J = 3\,000$ MHz.

Cette valeur de J explique le fait que l'énergie d'échange joue le rôle d'un thermostat suffisamment grand [4] pour que le temps de relaxation t_1 dépende peu de la température et soit voisin de t_2.

L'échange est important dans l'hydrate de Glemser; par contre, il est pratiquement nul dans les composés du vanadium aux degrés d'oxydation voisins (en particulier 4,78 et 4,33) dont les raies de résonance ont entre 180 et 200 gauss de large. Les molécules d'eau présentes dans l'hydrate de Glemser semblent intervenir dans l'échange plus que l'abondance des ions V^{4+} car il est impossible de déshydrater l'hydrate de Glemser sans qu'il ne se décompose alors que d'autres composés, en particulier aux degrés d'oxydation 4,78 et 4,33, peuvent exister à l'état anhydre [1].

(1) J. Bernard et F. Théobald, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4916.
(2) J. G. Théobald, *Ann. Phys.*, 13, n° 7, 1962, p. 585.
(3) P. W. Anderson et P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 269.
(4) J. P. Gainsborough, M. Mandel et G. E. Pake, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 13.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
Faculté des Sciences, La Bouloie, Besançon, Doubs.*)

MAGNÉTISME. — *Traînage de diffusion, anisotropie uniaxiale induite et rectangularité d'un ferrite de manganèse très riche en fer.* Note de

M. **André Marais**, Mlle **Thérèse Merceron** et M. **Maurice Porte**, transmise par M. Louis Néel.

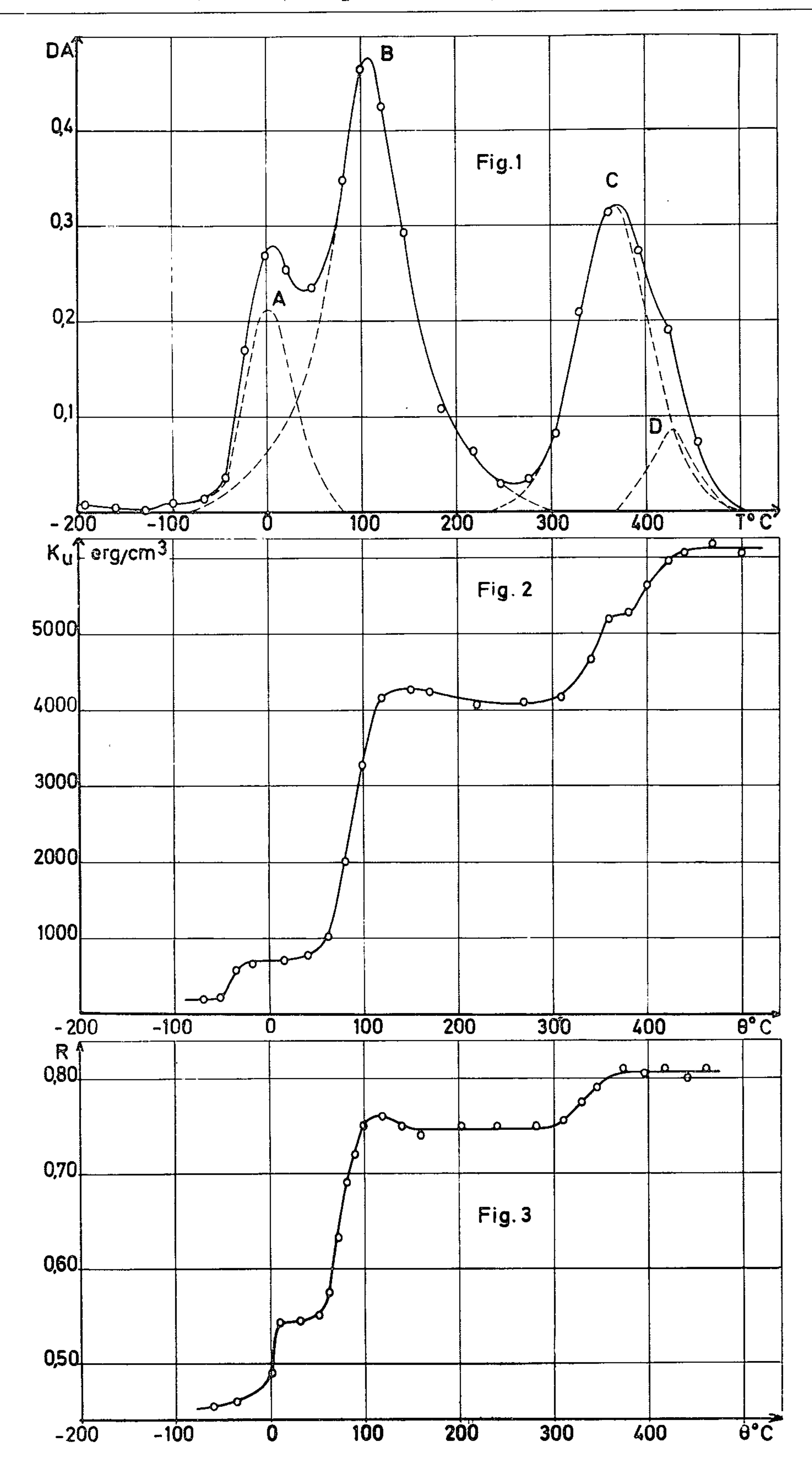
Dans un ferrite de manganèse-fer, on étudie la formation de plusieurs surstructures d'orientation par trois méthodes différentes.

Le but de ce travail est de montrer sur un exemple très caractéristique que traînage, anisotropie uniaxiale induite et accroissement de la rectangularité par traitement thermomagnétique ont une même origine : la possibilité pour les ions de migrer par l'intermédiaire des lacunes et l'existence pour les ions de places privilégiées énergétiquement par rapport à la direction de l'aimantation spontanée, autrement dit la possibilité de formation dans le ferrite de surstructures d'orientation.

Pour cette étude, nous avons choisi un ferrite de manganèse polycristallin de composition $Mn_{0,2}Fe_{2,8}O_{4,014}$ comportant plusieurs bandes de traînage d'amplitudes maximales importantes. La teneur en ions ferreux de 0,77 et la concentration en lacunes 0,011 ont été déterminées par l'analyse chimique du matériau.

Le spectre thermique de la désaccommodation de la perméabilité DA $= f(T)$ montré sur la figure 1 présente quatre bandes de traînage A, B, C et D centrées respectivement sur 10, 110, 370 et 430°C. En ce qui concerne l'origine des trois premières, nous avons montré le rôle important des ions Fe^{2+} qui migrent par l'intermédiaire des lacunes pour former des configurations géométriques favorables énergétiquement et différentes suivant les phénomènes [(1), (2)]. Quant à la quatrième elle aurait pu passer inaperçue, si la mesure de l'énergie d'anisotropie uniaxiale ne l'avait nettement mise en évidence (*fig.* 2). Elle est caractérisée par un DA_{max} relativement faible et se situe dans une zone de température assez élevée, ce qui incite à penser que les lacunes thermiques pourraient contribuer à l'existence de ce phénomène.

L'énergie d'anisotropie uniaxiale induite a été déterminée à l'aide d'une balance de torsion par la méthode statique. Les traitements sous champ à différentes températures peuvent être effectués sans avoir à démonter l'échantillon de son support. Dans le cas présent, toutes les mesures sont faites à 77°K après des traitements magnétiques successifs à des températures θ croissantes, comprises entre -100 et $+500$°C, de façon à couvrir en température l'étendue totale des bandes de traînage. L'échantillon a la forme d'un ellipsoïde de révolution aplati suivant l'axe vertical; il est soumis pendant 15 mn à un champ magnétique extérieur de 10 000 Oe, dirigé perpendiculairement à l'axe de révolution, puis il


DA
0,4
0,3
0,2
0,1
B
Fig. 1
C
A
D
-200
-100
0
100
200
300
400
T° C
K_u erg/cm³
Fig. 2
5000
4000
3000
2000
1000
-200
-100
0
100
200
300
400
θ° C
R
0,80
0,70
0,60
0,50
Fig. 3
-200
-100
0
100
200
300
400
θ° C

est refroidi rapidement sous champ à 77°K. La figure 2 montre la variation de l'anisotropie induite K_u, mesurée à cette température, en fonction de θ.

On trouve bien dans les quatre domaines de température où se manifeste une relaxation de la perméabilité, un accroissement de K_u dû au traitement thermomagnétique. On obtient toutefois, un renseignement supplémentaire : la contribution énergétique de chaque phénomène à l'anisotropie totale K_u ainsi créée, mesurée à 77°K.

Le tableau I indique les valeurs de ΔK_u pour chaque phénomène. Ce qui est remarquable, c'est la forte contribution du phénomène B (3 460 erg/cm³) concordant d'ailleurs avec une importante désaccommodation à 110°C.

TABLEAU I.

Phénomènes.	T_{max} (°C).	DA_{max}.	ΔK_u (erg/cm³).	ΔR.
A...........	10	0,21	500	0,09
B...........	110	0,48	3 460	0,20
C...........	370	0,32	1 100	0,06
D...........	430	0,08	840	
			77°K	

Nous avons mesuré ensuite à la température de l'azote liquide, le changement du coefficient de rectangularité $R = B_r/B_m$ produit par des recuits magnétiques successifs à des températures progressivement croissantes suivis par un refroidissement rapide sous champ.

A chaque augmentation de l'anisotropie uniaxiale correspond un accroissement parallèle de B_r/B_m. La figure 3 montre la variation de la rectangularité en fonction de la température de traitement θ (champ de traitement voisin de 100 Oe).

L'augmentation de R due au phénomène A est assez faible (*voir* tableau I), mais il faut tenir compte du fait que ΔK_u est également peu important. L'accroissement de rectangularité dû au phénomène B est de loin le plus fort.

Un traitement magnétique à 100°C est suffisant pour donner au ferrite étudié une rectangularité voisine de 0,75. On ne peut séparer l'effet des phénomènes C et D, et leur contribution à la rectangularité, tout comme pour le phénomène A, est relativement peu importante.

On peut voir sur le tableau I qu'il n'y a pas entière similitude entre l'amplitude des phénomènes de traînage, les valeurs de ΔK_u et celles de ΔR.

Mais il faut remarquer par exemple, que ΔK_u et DA_{max} sont obtenus de façon différente. L'anisotropie uniaxiale est bien induite par un champ magnétique dans le domaine de température où il existe du traînage, mais K_u est toujours mesuré à la température de l'azote liquide.

En conclusion, nous avons étudié la formation de surstructures d'orientation dans un ferrite de manganèse-fer par trois méthodes différentes : la désaccommodation de la perméabilité à différentes températures, les variations de l'énergie d'anisotropie uniaxiale induite et de la rectangularité après des traitements thermomagnétiques successifs. Chaque méthode a permis de caractériser différemment les quatre surstructures et de montrer le rôle prépondérant joué par l'une d'entre elles.

(1) A. Braginski, A. Marais, Th. Merceron, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, suppl. B-1, 1962, p. 300-303.
(2) Th. Merceron, *Thèse*, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S.*, 1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROGRAPHIE. — *Réactions chimiques intervenant dans l'arc électrique utilisé en spectrographie.* Note (*) de MM. **Jacques Bril**, **Joël Lore** et **Jacques Vinot**, transmise par Jean-Jacques Trillat.

De la considération de courbes de volatilisation, on déduit un mécanisme probable des réactions chimiques intervenant au niveau des électrodes de graphite lors de l'analyse d'oxydes métalliques par spectrographie d'arc. La formation de carbure dans l'électrode, aux dépens de l'oxyde, puis sa dissociation ultérieure ont un rôle essentiel que précisent différentes expériences et observations.

Conséquence immédiate des phénomènes d'excitation-désexcitation, le spectre atomique est aussi conséquence lointaine des phénomènes thermochimiques survenant au niveau des électrodes. L'étude de ces derniers par observation de spectres obtenus dans différentes conditions a été abordée sur des mélanges d'oxydes métalliques impurs et de graphite à l'aide d'un spectrographe S. G. O. UV 120 et d'un générateur d'arcs continus Dürr SR 36.

Des courbes de « volatilisation-excitation » ont été enregistrées sur plaques, selon une technique inspirée de (1), (2) et (3). Ces courbes sont relatives à 18 éléments — considérés soit comme matrice, soit comme impureté —, à des raies spectrales de différentes nature et intensité et à des arcs d'intensité comprise entre 2 et 20 A environ.

a. A l'examen, les courbes se laissent classer en deux groupes : les unes sont monotones décroissantes (type A); les autres présentent un minimum (type B). A chaque élément présent sous forme d'oxyde correspond un des types de courbes, indépendamment de l'élément dont l'oxyde constitue la matrice, de la nature de la raie considérée et de l'intensité de l'arc. Le type de la courbe est donc une caractéristique de l'élément, ou du moins de son oxyde.

b. Jointes aux précisions supplémentaires qu'apportent certaines courbes, ces observations suggèrent que la plupart d'entre elles ne sont que les fragments d'une courbe totale idéale, telle qu'elle pourrait être enregistrée à l'aide de dispositifs expérimentaux plus perfectionnés. La courbe complète reconstituée se présenterait alors comme l'indique la figure.

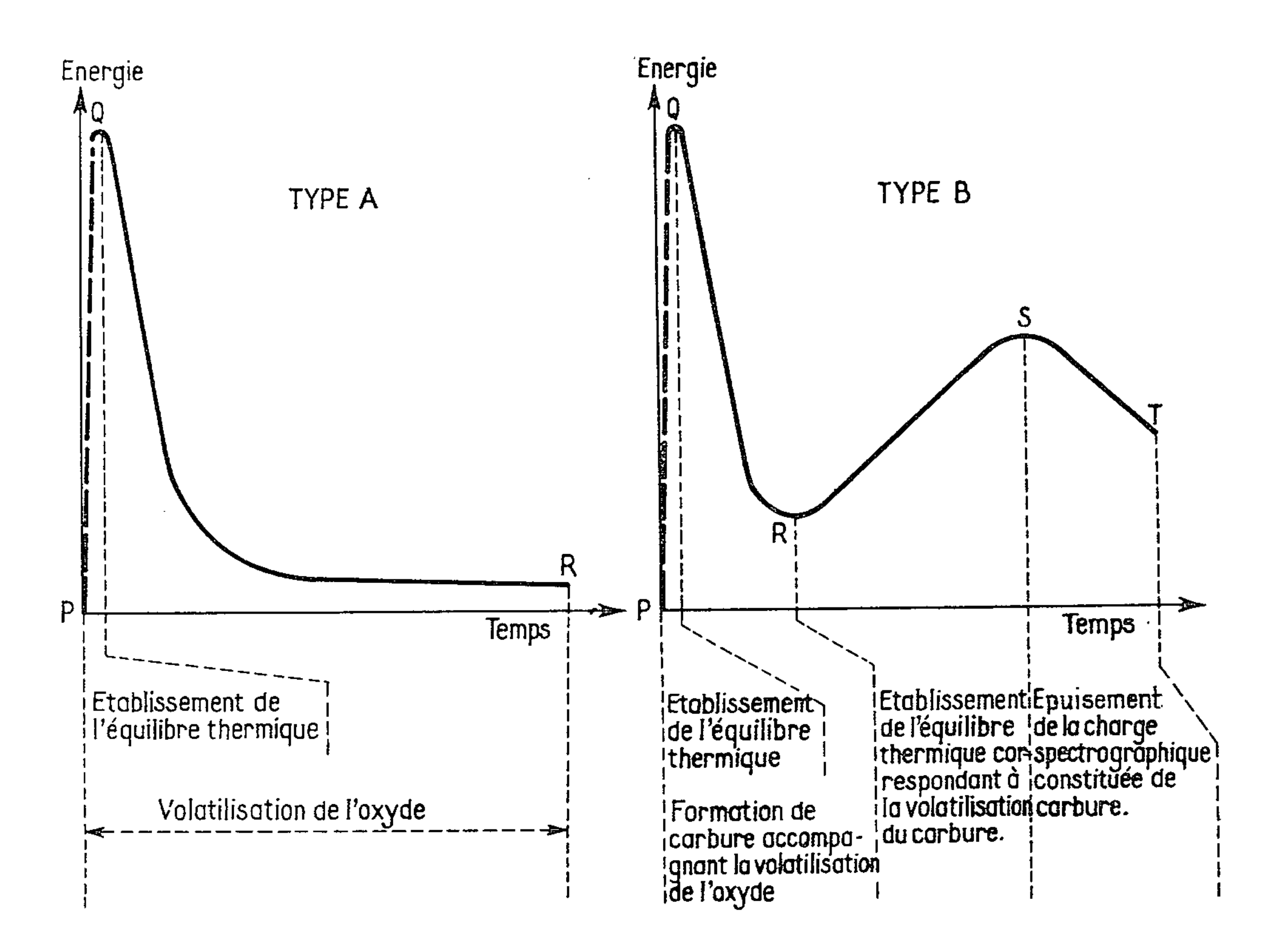
c. Cette reconstitution invite aux interprétations suivantes :

— Cas des courbes A : Lors des premières secondes de l'arc, de l'oxyde est volatilisé, dont l'atome métallique est ensuite libéré (puis excité) par un processus dont le siège est l'électrode positive et son voisinage immédiat et qui pourrait être : une dissociation de l'oxyde, sa réduction à l'état métallique, la formation en phase gazeuse d'une combinaison carburée ou nitrurée instable, immédiatement suivie de dissociation. Cette phase correspond à la partie PQ.

La pente négative de la partie QR de la courbe, relative à la phase suivante traduit la vitesse du phénomène global : volatilisation + formation

éventuelle et dissociation d'une certaine espèce chimique + excitation de l'atome métallique. La stabilisation de la courbe au voisinage des intensités nulles atteste l'épuisement de la charge spectrographique.

— Cas des courbes B : L'épuisement en oxyde de la charge spectrographique résulte ici du jeu du phénomène précédent et du phénomène concurrent que constitue, dans l'électrode cratère positive, la réduction d'oxyde à l'état de carbure. C'est ici la somme de leurs effets que traduit la partie de courbe PQR. La phase RS, propre aux courbes B, est l'homo-



Reconstitution schématique d'une courbe théorique complète.

logue, relatif à la volatilisation du carbure, de la partie PQ relative à celle de l'oxyde. La dernière phase ST atteste l'épuisement en carbure de la charge spectrographique.

d. Diverses observations et expériences constituent en faveur de l'interprétation précédente un faisceau d'arguments convergents : L'interprétation donnée aux courbes de type B suppose qu'elles sont relatives à des éléments dont le carbure est à la fois plus stable et moins volatil que l'oxyde. Or ces courbes n'ont été observées que sur des métaux présentant cette propriété : niobium, tantale, titane, vanadium, tungstène et zirconium.

Dans le cas de ces éléments, un certain abaissement de la température de l'électrode cratère doit avoir comme conséquence un accroissement de la volatilisation de l'oxyde au détriment de la formation de carbure; autrement dit, cet abaissement de température doit entraîner la suppression de la portion RST des courbes de type B et les transformer en courbes de type A. C'est bien ce qu'on a pu observer, par inversion de polarité des électrodes, sur des courbes de volatilisation du tantale.

L'utilisation de carbure comme charge spectrographique donne aux courbes l'allure de la branche RST des courbes de type B.

Différentes anomalies apparentes reçoivent leur explication dans l'hypothèse avancée : Si l'on enregistre l'intensité d'une raie en fonction de l'intensité électrique de l'arc (toutes autres conditions demeurant identiques), on observe, pour les éléments auxquels correspondent les courbes de type A, des courbes constamment croissantes; pour ceux auxquels correspondent des courbes de type B, des courbes présentant un minimum.

En proposant un mécanisme probable des réactions chimiques survenant au niveau des électrodes, ce qui précède contribue, à la suite des travaux de différents auteurs, spécialement de Leuchs (4) et de Schroll (5), à préciser le rôle de différents paramètres intervenant en spectrographie d'arc sur oxydes.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

(1) L. H. Ahrens et S. R. Taylor, *Spectrochemical Analysis*, London, 1961.
(2) G. P. Skornyakov, *Bull. Acad. Sc. U. S. S. R.*, Sér. Phys., 19, 1955, p. 57.
(3) A. K. Rusanov, *Bull. Acad. Sc. U. S. S. R.*, Sér. Phys., 11, 1947, p. 503.
(4) O. Leuchs, *Spectrochimica Acta*, 6, 1950, p. 237.
(5) E. Schroll, *Z. Anal. Chem.*, 198, 1963, p. 40.

(*Laboratoire de Recherches d'Électrochimie et des Métaux nouveaux, Compagnie Péchiney*, 8, *rue Ampère, Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés ferroélectriques de* $YMnO_3$.
Note (*) de M. **Jean Claude Peuzin**, transmise par M. Louis Néel.

La polarisation de $YMnO_3$ à la température ambiante est de 5,5 μCb/cm². Le champ coercitif a été précisé en fonction de la température et de l'épaisseur du cristal. L'impédance d'un cristal de $YMnO_3$ mesurée en haute fréquence varie fortement lors du renversement de la polarisation.

Les cristaux utilisés de $YMnO_3$ ([1]) sont des plaquettes minces de quelques millimètres carrés de surface et de 50 à 700 μ d'épaisseur. Les électrodes sont peintes à la laque d'argent.

Polarisation spontanée. — On la mesure d'une part par la méthode de Tower et Sawyer, d'autre part, par une méthode de lecture directe

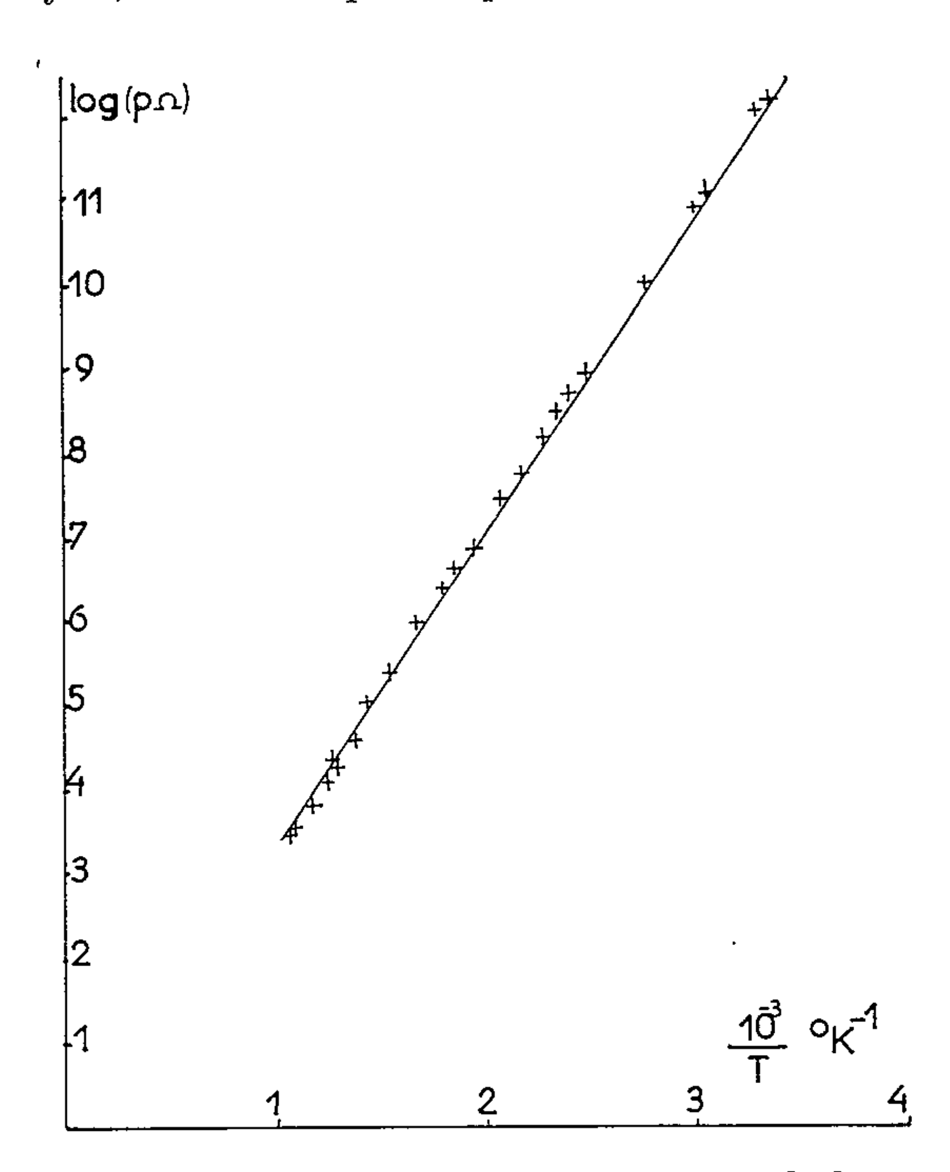


Fig. 1. — Variation de la résistivité en fonction de la température.

utilisant un générateur d'impulsion à commande manuelle et un intégrateur. Les deux méthodes fournissent des résultats identiques; la polarisation est de 5,5 μCb/cm² à température ambiante en accord avec les résultats de Smolenski et Bokov ([2]). Un test pyroélectrique à l'air liquide montre que la polarisation augmente légèrement lorsque la température passe de l'ambiante à — 190°K.

Champ coercitif en régime sinusoïdal à 50 Hz. — Par la méthode de Tower et Sawyer, on étudie en fonction de la température et de l'épaisseur des cristaux, les variations du champ coercitif. A température ambiante

et en conservant un rapport constant entre le champ maximal appliqué E_a et le champ coercitif E_c, on observe que E_c varie linéairement en $1/e$; e est l'épaisseur du cristal :

$$E_c = E_{c\infty} + \frac{V_{c0}}{e}, \qquad \text{avec} \quad E_{c\infty} = 4\,\text{kV/cm} \quad \text{et} \quad V_{c0} = 120\,\text{V}.$$

Ce résultat est valable pour des épaisseurs comprises entre 50 et 650 μ. Pour des épaisseurs inférieures à 50 μ, la tension coercitive tend vers une valeur constante de l'ordre de 40 V. Le champ coercitif dépend

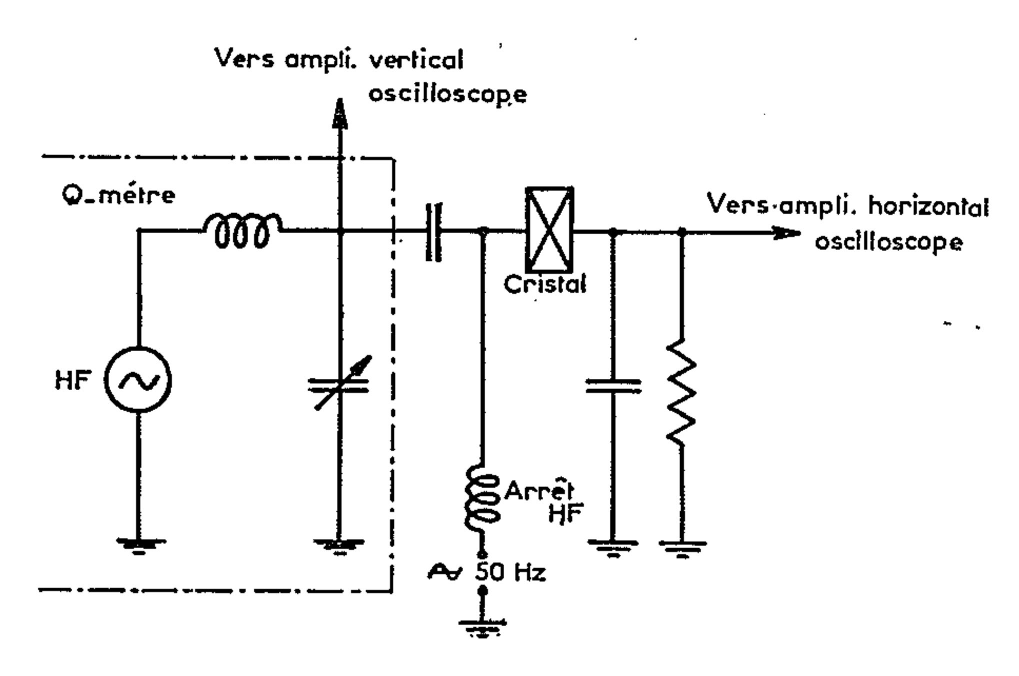


Fig. 2. — Dispositif de mesure de la conductance pendant le basculement.

fortement de la température [3]. Entre 120°K et l'ambiante, on trouve une variation de la forme

$$\frac{E_c}{E_{c0}} = \frac{590}{T} - 1{,}16,$$

où E_{c0} est le champ coercitif à 0°C; E_c le champ coercitif à la température T en degrés Kelvin.

Résistivité, constante diélectrique et angle de pertes. — La résistivité statique ρ à l'ambiante, est de l'ordre de $10^{12}\,\Omega$ cm, pour de bons cristaux. Elle varie en fonction de la température suivant la loi exponentielle (*fig.* 1) :

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = \exp\frac{T_0}{T} = \exp\frac{\varepsilon}{2kT}.$$

La température T_0 dépend peu des échantillons, elle est de l'ordre de 8 600°K, ce qui correspond à une énergie d'activation de 1,4 eV. La constante diélectrique à l'ambiante est environ 20 et indépendante de la fréquence de mesure entre 50 Hz et 50 MHz. La tangente de l'angle de pertes importante en basse fréquence (tg δ : 10 % à moins de 100 kHz) décroît jusqu'à moins de 1 % à 40 MHz. La constante diélectrique et l'angle de pertes ont été trouvés indépendants du champ continu appliqué pour des champs allant jusqu'à 50 kV/cm.

Mesure dynamique d'impédance. — Comme d'autres ferroélectriques [(4), (5)] le manganite d'yttrium présente une variation anormale de l'impédance mesurée en haute fréquence au cours du renversement de la polarisation. Si $Y = G + jB$ représente l'admittance complexe du cristal à la fréquence considérée, G prend une valeur anormalement élevée lors du renversement de la polarisation par un champ alternatif à 50 Hz, tandis que B reste pratiquement inchangé.

La figure 2 schématise le dispositif. Pour les cristaux étudiés dont les épaisseurs varient entre 100 et 400 μ, et les surfaces d'électrodes entre 0,3

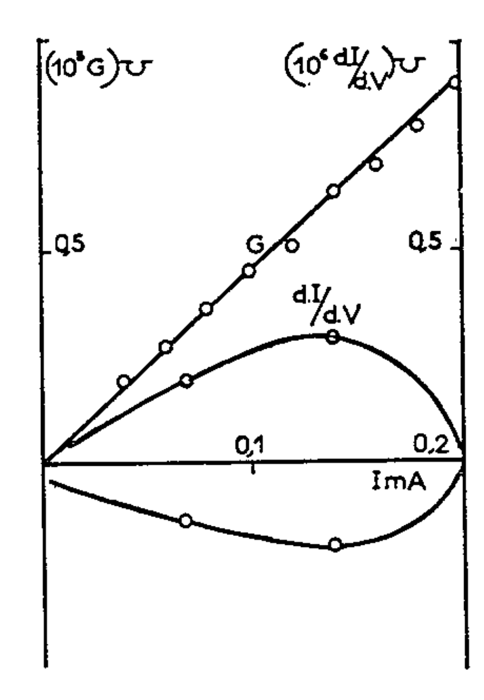


Fig. 3. — Variation de la conductance instantanée G en fonction du courant instantané de commutation I et variation de la pente du cycle I (V) en fonction du même courant; cristal de 250 μ; surface des électrodes : 2,4 mm²; fréquence de mesure : 200 kHz.

et 2,5 mm², on a trouvé que G est proportionnel au courant de commutation, mais n'est pas égal à la pente du cycle I (V) (*fig.* 3)

$$G = G'I.$$

Ce résultat est valable pour une fréquence inférieure à 5 ou 10 MHz, G' est de l'ordre de $5 . 10^{-2}\,V^{-1}$ pour une épaisseur de 200 μ. Pour une fréquence de mesure supérieure à 5 ou 10 MHz, la relation G(I) n'est plus linéaire, mais G_{max}/I_{max} reste constant jusqu'à 50 MHz.

Nous continuons l'étude sur les composés isomorphes $TMnO_3$ (T = Ho, Er, Yb, Lu, Sc).

Les cristaux nécessaires à cette étude ont été préparés par M. G. Buisson au Centre d'Études nucléaires de Grenoble.

(*) Séance du 23 août 1965.

(1) E. F. Bertaut, F. Forrat et P. Fang, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1958.
(2) G. A. Smolenski et V. A. Bokov, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964.
(3) M. Mercier, *Thèse*, Grenoble, 1963.
(4) M. E. Drougard, H. L. Funk et D. R. Young, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 1166.
(5) E. Fatuzzo, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 1571.

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés thermiques et magnétiques des semi-conducteurs* GeTe *et* PbTe *contenant des éléments de transition en solution.* Note de M. **Maurice Chomentowski**, Mme **Huguette Rodot**, MM. **Gérard Villers** et **Michel Rodot**, transmise par M. Louis Néel.

Alors qu'ils sont presque insolubles dans Ge, Si et dans les composés III-V, les éléments de transition Fe, Cr, Mn, etc. ont une solubilité non négligeable dans d'autres semi-conducteurs, où ils causent des effets particuliers. C'est ainsi qu'on a étudié les alliages : HgTe + MnTe (1); CdTe + Fe (2), où l'interaction phonon-spin réduit la conductivité thermique de réseau K_R; CdS + Mn (3), où un couplage antiferromagnétique des atomes Mn a été reconnu. On peut aussi penser que ces impuretés induisent des transitions optiques, qui ne semblent pas à notre connaissance avoir été étudiées.

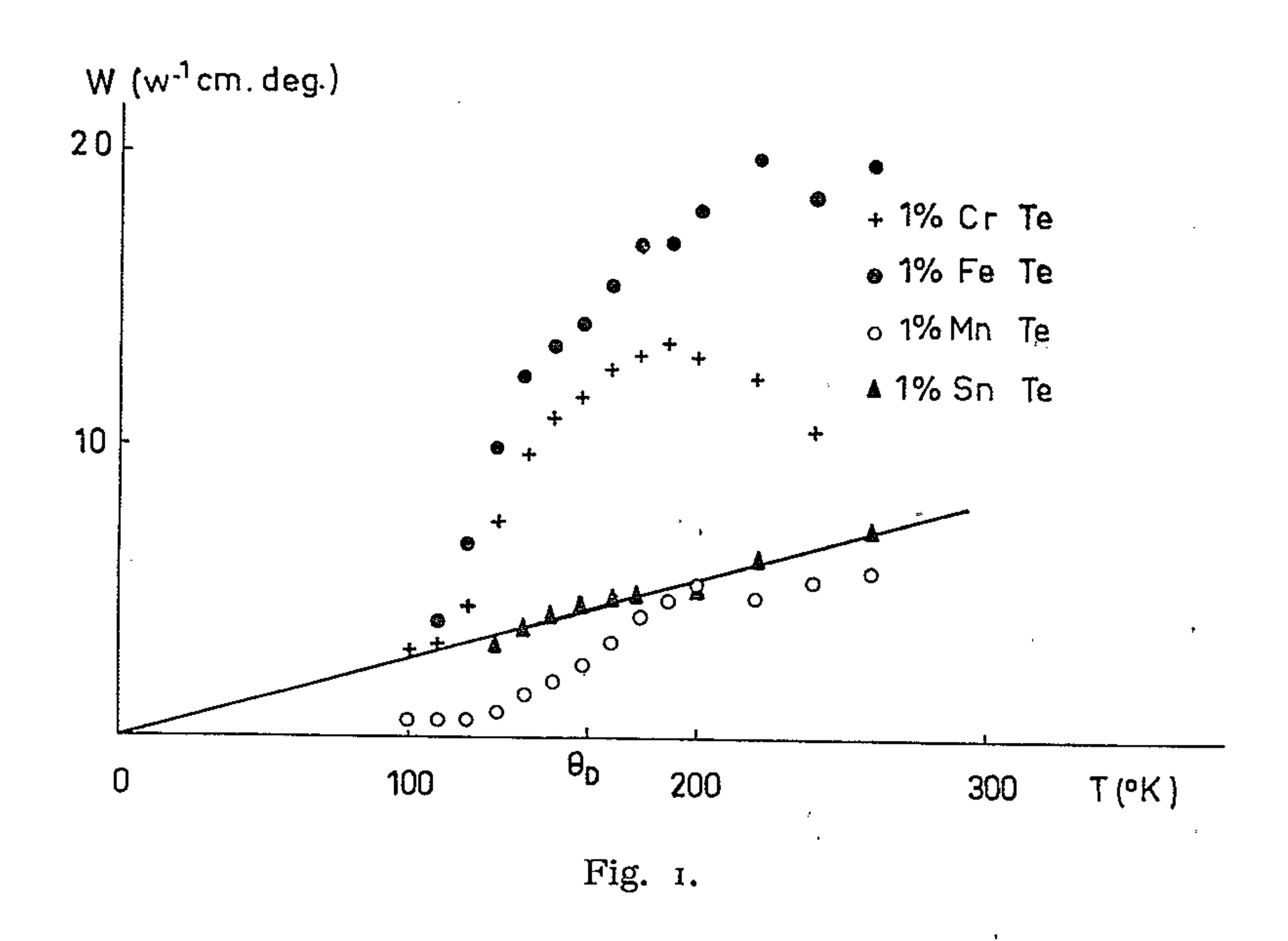


Fig. 1.

Nous étudions, dans la présente Note, certaines solutions solides de formule (4) : $(ATe)_{1-x} + (TTe)_x$, où A désigne Ge ou Pb, et T : Fe, Cr ou Mn. Johnston et Sestrich (5) avaient déjà prouvé leur existence pour le système GeTe + MnTe, où x peut varier de 0 à 1. En outre, les solutions solides GeTe + SnTe nous fourniront un élément de comparaison.

Étude métallurgique. — Les éléments sont chauffés progressivement jusqu'à 950°C environ, dans une ampoule de quartz scellée sous vide; le lingot est refroidi lentement après fusion. Pour garantir l'homogénéité, deux précautions ont été prises : application de vibrations pendant la fusion, et recuit ultérieur du solide à 500°C pendant 5 jours. Dans ces conditions, les diagrammes de Debye-Scherrer, aussi bien que les analyses micro-

graphiques, ont confirmé l'existence d'une seule phase pour $Ge_{1-x}Mn_xTe$ pour $0 \leq x \leq 0,2$. La structure trouvée est celle de GeTe, rhomboédrique, l'angle de distorsion décroissant avec la teneur en manganèse. Pour les autres systèmes, seuls des échantillons de composition $x = 0,01$ et $x = 0,03$ ont été préparés. Ils présentent une seule phase dans les cas suivants : GeTe + CrTe, GeTe + FeTe, GeTe + SnTe, PbTe + CrTe. Par contre, pour PbTe + MnTe et PbTe + FeTe, une seconde phase apparaît nettement au microscope dès que $x = 0,03$ et est confirmée par la présence de raies supplémentaires du diagramme radiocristallographique. Ces derniers systèmes n'ont donc pas été retenus.

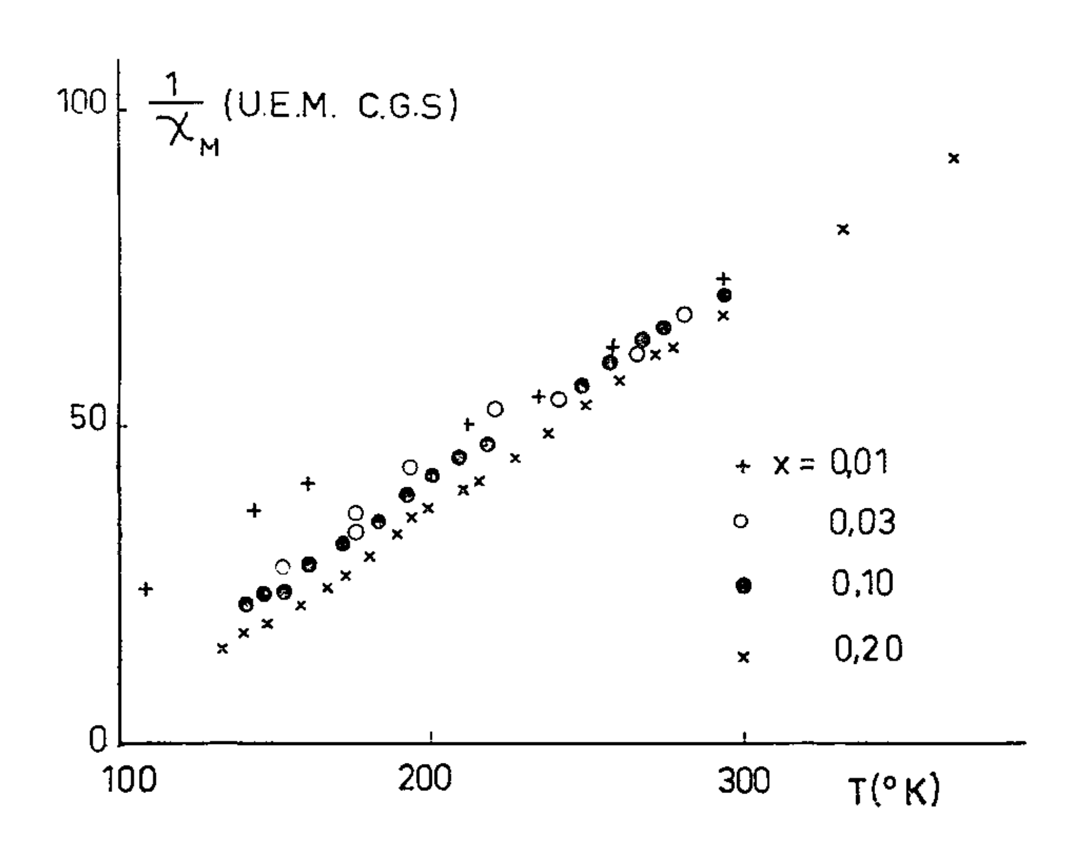


Fig. 2. — Alliages $(GeTe_{1,03})_{1-x} + (MnTe)_x$: variation avec la température de la susceptibilité magnétique χ_M, rapportée à 1 atome de manganèse.

Propriétés thermiques. — Les impuretés substitutionnelles peuvent réduire K_R par le simple effet de leur différence de masse ΔM avec les atomes normaux du réseau. Elles apportent alors une résistance thermique additionnelle W proportionnelle à la température T. D'après Callaway ([6]), pour $T \lesssim \theta_D$ (θ_D = température de Debye)

$$\frac{W}{T} = \frac{6\pi\Omega_0}{5\hbar v^2} x(1-x)\left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 \qquad (1)$$

(v, vitesse du son; Ω_0 et M, volume atomique et masse molaire moyens).

Nous avons évalué W pour les diverses impuretés dans GeTe, en calculant v à partir de θ_D dans le cadre d'un modèle de Debye isotrope; θ_D lui-même était évalué à partir de la température de fusion par la formule de Lindeman. Les résultats expérimentaux suivent bien la loi de Callaway pour GeTe + SnTe; l'accord approximatif des valeurs théoriques et expérimentales de W/T (tableau I) prouve que les évaluations ci-dessus sont raisonnables.

Les mesures de conductivité thermique effectuées sur GeTe pur (indice o) et sur GeTe contenant 1 et 3 % de SnTe, MnTe, FeTe, CrTe ont permis de calculer, dans chaque cas, W par

$$W \equiv K_R^{-1} - K_{R_0}^{-1} = (K - \lambda\sigma T)^{-1} - (K_0 - \lambda_0\sigma_0 T)^{-1}. \quad (2)$$

Les mesures de K_0 sur différents échantillons ne différaient pas de plus de $\pm$ 5 %. Celles de conductivité électrique σ et de pouvoir thermoélectrique α sont plus précises. Ces dernières sont utilisées pour calculer le coefficient de Lorentz λ du gaz de trous, supposé partiellement dégénéré et en interaction avec les phonons acoustiques. L'erreur totale sur W est estimée $\pm$ 25 %. Cette précision est largement suffisante pour pouvoir affirmer que, pour GeTe + FeTe et GeTe + CrTe : d'une part, la loi de Callaway (1) n'est pas suivie (*fig.* 1), d'autre part W est, en moyenne, largement supérieur à la valeur théorique (1). (Le tableau I cite les valeurs expérimentales de W/T prises au voisinage de $T = \theta_D$). Il semble en être de même pour GeTe + MnTe.

TABLEAU I.

	SnTe.		MnTe.		FeTe.		CrTe,
GeTe +	1 %.	3 %.	1 %.	3 %.	1 %.	3 %.	1 %.
$10^2\left(\frac{W}{T}\right)_{th}$	1,83	5,30	0,40	0,79	0,24	0,66	0,36
$10^2\left(\frac{W}{T}\right)_{exp}$	2,7	8,2	1,6	9,6	8,9	10,3	7,2
$\frac{\left(\frac{W}{T}\right)_{exp}}{\left(\frac{W}{T}\right)_{th}}$	1,5	1,5	4	12	36	15	20

Ainsi l'existence d'une interaction phonon-spin est très probable, au moins pour GeTe + FeTe et GeTe + CrTe.

Propriétés magnétiques. — La figure 2 montre le résultat de mesures de la susceptibilité magnétique moléculaire χ_M, pour $(GeTe)_{1-x}(MnTe)_x$, entre $x = 0$ et 0,2. Tandis que GeTe pur est diamagnétique, une loi de Curie-Weiss est bien suivie par les alliages, avec une température de Curie asymptotique positive, croissant avec x. Les nombres effectifs de magnétons de Bohr, p_{eff}, déduits de ces courbes, sont rassemblés sur le tableau II. Ils sont plus faibles que la valeur prévue pour la configuration 3 d^5 du manganèse.

TABLEAU II.

	MnTe.					CrTe,
GeTe +	1 %.	3 %.	4 %.	10 %.	20 %.	1 %.
p_{eff}	5,7	4,9	4,9	5,2	5,0	5,3

Enfin, des mesures préliminaires du moment magnétique, effectuées sur les mêmes alliages $Ge_{1-x}Mn_xTe$, au voisinage de l'hélium liquide, traduisent nettement l'existence d'une aimantation spontanée.

Quelques mesures magnétiques ont été également effectuées sur GeTe + CrTe et GeTe + FeTe, pour $x = 0,03$. Le premier se comporte comme GeTe + MnTe : χ_M suit une loi de Curie-Weiss, et une faible aimantation spontanée semble exister dès $x = 0,01$. Par contre, GeTe + FeTe présente un faible paramagnétisme indépendant de la température : ceci est à rapprocher du comportement de FeTe pur [7].

Conclusions. — Il existe des solutions solides, de structure proche de la structure NaCl, de formule $(ATe)_{1-x} + (TTe)_x$ (A = Ge, T = Mn, Cr, Fe; A = Pb, T = Cr). Les limites de solubilité doivent être précisées.

Dans ces alliages, nous avons mis en évidence l'existence d'une contribution des spins à la diffusion des phonons.

Les alliages $(GeTe)_{1-x} + (MnTe)_x$ présentent une aimantation spontanée à basse température, au moins pour certaines compositions; ils demandent une étude plus approfondie des propriétés magnétiques.

(1) R. T. Delves et B. Lewis, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 549.
(2) G. A. Slack et S. Galginatis, *Phys. Rev.*, A, 133, 1964, p. 253.
(3) M. M. Kreitman et J. G. Daunt, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 9, 1964, p. 225.
(4) Nous avons conservé un rapport voisin de 1 entre les teneurs en métal et en tellure; on sait que ce rapport est habituellement respecté dans les semi-conducteurs (cela n'exclut pas l'existence possible de solutions solides dans un domaine plus étendu des diagrammes (A—T—Te). Nous avons choisi la composition $GeTe_{1,03}$ pour le tellure de germanium (nous la notons pour simplifier « GeTe »); ceci résulte de travaux antérieurs montrant que cette composition correspond au point de fusion maximal. Les lacunes de germanium sont à l'origine de la concentration élevée des trous dans GeTe ($p \simeq 10^{21}\,cm^{-3}$) : semi-conducteur dégénéré). PbTe, par contre, a été préparé stœchiométrique et relativement pur ($p \simeq 10^{18}\,cm^{-3}$).
(5) W. D. Johnston et D. E. Sestrich, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 19, 1961, p. 229.
(6) J. Callaway et H. C. von Bayer, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 1149.
(7) J. Suchet et J. Serre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3890.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude structurale de nouveaux séléniures ternaires* MM'_2Se_4. Note de MM. **Gilbert Bérodias** et **Maurice Chevreton**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit de nouveaux composés ternaires MM'_2Se_4, à structures lacunaires ordonnées, du type Fe_3Se_4.

Des études précédentes (Chevreton et coll.) ont établi l'existence de nombreux composés ternaires à structures lacunaires ordonnées, de type Fe_3Se_4 (1), parmi les sulfures MM'_2S_4 (2) et les tellurures MM'_2Te_4 (3) des métaux de transition. Le présent travail a pour objet de compléter l'investigation, commencée dans les cas où $M' = Cr$ [(4), (5)], des séléniures ternaires MM'_2Se_4 isotypes.

La préparation de ces composés en tubes de silice scellés, ainsi que la méthode d'étude aux rayons X à l'aide d'une chambre de Guinier ($\lambda = Cu K_{\alpha_1}$), ont été décrites par ailleurs [(5), (6), (7)]. Le film de carbone (7) s'avère particulièrement efficace pour la protection chimique des ampoules. En général, deux traitements thermiques à 800°C, avec broyage intermédiaire, se terminent par un refroidissement lent (12,5°/h). On essaye ainsi, pour M et M′, toutes les valeurs M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et M′ = Ti, V, Fe, Co, Ni. Lorsque la méthode indiquée ne conduit pas à la phase ternaire attendue la trempe des ampoules dans l'eau glacée, à partir de 800°C, ne donne pas de meilleurs résultats.

Dans ces conditions, on obtient 18 composés ternaires nouveaux, MM'_2Se_4, tous monocliniques et isotypes de Fe_3Se_4 (1) comme de Cr_3Se_4 déjà décrit [(5), (6)]. Un prochain Mémoire (8) donnera le détail des diagrammes. Ici encore, on utilise toute la précision possible des pointés pour conduire les indexations. Dans tous les cas, les extinctions observées sont compatibles avec les groupes spatiaux C 2, C *m* et C 2/*m*. Dans l'hypothèse centrosymétrique et en faisant abstraction, pour le moment, de la différence de nature des cations M et M′, la description des positions atomiques approchées ne diffère pas de celles données pour Cr_3Se_4 (5) et V_3S_4 (2).

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les paramètres de maille des nouveaux composés ternaires et, à titre comparatif, de quelques composés binaires isotypes, M_3Se_4, déjà connus. La description I (maille monoclinique centrée) montre, mieux que la description C conventionnelle, la filiation à partir du type B 8.

Tous ces composés nouveaux constituent, avec les composés MCr_2Se_4 [(4), (5)], MM'_2S_4 (2) et MM'_2Te_4 (3), un vaste champ d'investigation pour

TABLEAU I.

Paramètres et volumes de maille des nouveaux séléniures ternaires MM'_2Se_4 *et de quelques séléniures binaires* M_3Se_4 *déjà connus.*

Maille I $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$; C $(\vec{a}_1 = \vec{a} + \vec{c}; \vec{b}_1 = -\vec{b}; \vec{c}_1 = -\vec{c})$; A $[\vec{a}_2 = -\vec{a}; \vec{b}_2 = -\vec{b}; \vec{c}_2 (= \vec{a}_1) = \vec{a} + \vec{c}]$.

a' et c' sont les paramètres de la pseudo-maille B8.

Les paramètres de V_3Se_4 remplacent des valeurs précédemment publiées (9) et qui concernaient en fait un échantillon un peu plus pauvre en V que le composé V_3Se_4 (le domaine homogène de la phase V_3Se_4 est très étendu).

	Maille I.					Maille C ($b_1 = b$; $c_1 = c$).		Maille A ($a_2 = a$; $b_2 = b$; $c_2 = a_1$).
Composé.	$a(\sim a'\sqrt{3})$ (Å).	$b(\sim a')$ (Å).	$c(\sim 2c')$ (Å).	β.	V (Å³).	a_1 (Å).	β_1.	β_2.
Ti_3Se_4 [(5), (9)]	6,40	3,57	12,04	90°42′	275,1	13,57	151°51′	117°27′
VTi_2Se_4	6,26	3,55	11,99	90 48	266,6	13,44	152 16	116 57
$FeTi_2Se_4$	6,26	3,58	11,94	90 22	267,6	13,44	152 16	117 23
$CoTi_2Se_4$	6,18	3,57	11,73	90 25	259,0	13,22	152 8	117 26
$NiTi_2Se_4$	6,17	3,57	11,81	90 21	259,8	13,29	152 20	117 18
V_3Se_4 (5)	6,24	3,47	11,95	91 49	259,0	13,31	152 4	116 7
CrV_2Se_4	6,21	3,51	11,75	91 36	256,0	13,14	151 48	116 36
FeV_2Se_4	6,19	3,47	11,80	91 36	253,4	13,17	151 58	116 26
CoV_2Se_4	6,14	3,45	11,47	91 36	242,6	12,86	151 30	116 53
NiV_2Se_4	6,15	3,43	11,57	91 46	244,3	12,94	151 37	116 37
Fe_3Se_4 (1)	6,17	3,54	11,17	92 0	243,5	12,57	150 38	117 22
$TiFe_2Se_4$	6,27	3,58	11,70	91 6	262,4	13,17	151 34	117 20
VFe_2Se_4	6,18	3,49	11,56	91 40	249,3	12,95	151 30	116 50
$CrFe_2Se_4$	6,22	3,57	11,57	91 23	256,6	12,99	151 24	117 13
$CoFe_2Se_4$	6,15	3,54	10,92	91 55	237,7	12,35	150 10	117 55
$NiFe_2Se_4$	6,17	3,56	10,94	91 44	239,9	12,40	150 11	118 5
Co_3Se_4 (10)	6,14	3,57	10,43	91 43	228,5	11,94	149 5	119 12
VCo_2Se_4	6,10	3,49	11,04	91 50	235,3	12,44	150 38	117 31
$FeCo_2Se_4$	6,14	3,56	10,68	91 44	233,3	12,15	149 40	118 36
$NiCo_2Se_4$	6,14	3,59	10,48	91 33	230,9	12,00	149 13	119 14
Ni_3Se_4 [(11), (12)]	6,197	3,634	10,464	90 47	235,6	12,09	149 10	120 3
$FeNi_2Se_4$	6,16	3,59	10,70	91 30	236,7	12,20	149 41	118 49
$CoNi_2Se_4$	6,18	3,60	10,51	90 54	234,0	12,11	149 18	119 48

la diffraction neutronique. Les études en cours, en collaboration avec le Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, visent d'une part, à préciser les positions atomiques (en particulier, ordre éventuel des cations M et M′, déformation des octaèdres d'anions), d'autre part à décrire les ordres magnétiques aux basses températures.

Le tableau I ne mentionne pas les composés MCr_2Se_4 dont une première description a déjà été donnée [(4), (5)]. Dans une prochaine publication (13) nous développerons cette étude des divers MCr_2Se_4. Nous montrerons

en particulier comment s'interprète la phase parasite qui accompagne les composés « $NiCr_2Se_4$ » et « $NiCo_2Se_4$ » : chaque phase ternaire MM'_2X_4 présente un domaine homogène plus ou moins étendu dont tous les composés semblent avoir pour formule générale MX, uM'_2X_3. Le composé type ($u = 1$, exactement) caractéristique de chaque phase peut, dans certains cas, ne pas exister à température ordinaire.

(1) A. Okasaki et K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 930.
(2) M. Chevreton et A. Sapet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 928.
(3) M. Chevreton et G. Bérodias, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1251.
(4) M. Chevreton, *Congrès de l'Union internationale de Cristallographie*, Rome, septembre 1963.
(5) M. Chevreton, *Thèse*, Lyon, 1964.
(6) M. Chevreton et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.
(7) S. Brunie et M. Chevreton, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5847.
(8) G. Bérodias, *Thèse de 3e cycle* (en préparation).
(9) M. Chevreton et F. Bertaut, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1275.
(10) F. Bøhm, F. Grønvold, H. Haraldsen et H. Prydz, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1510.
(11) F. Grønvold et E. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1440.
(12) J. E. Hiller et W. Wegener, *Neues Jb mineral.*, Abh., Dtsch., 94, 1960, p. 1147.
(13) M. Chevreton et G. Bérodias (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences de Lyon et Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la déformation des sites cristallins dans la structure spinelle : Application aux aluminates de magnésium.* Note (*) de M. **Maurice Drifford**, présentée par M. Francis Perrin.

Les spectres optiques des aluminates de magnésium dopés au Cr^{3+} montrant une déformation locale des sites cristallins, une étude par diffraction des rayons X a permis de déterminer les paramètres caractéristiques de la distribution des lacunes et des cations dans les sites de la structure spinelle, et la déformation résultante du réseau d'oxygène.

Le spinelle normal $MgAl_2O_4$ forme avec l'alumine une solution solide lacunaire continue qui conserve la symétrie $Fd\,3m$ [(1), (2)] et dont la formule peut s'écrire

$$(1)\qquad Mg_{1-x}Al_{2\left(1+\frac{x}{3}\right)}\square_{\frac{x}{3}}O_4,$$

x étant un paramètre de composition déterminé par analyse chimique ($0 \leqq x \leqq 1$); $\square$, lacune (site du groupe $Fd\,3m$ non occupé).

Des mesures optiques d'absorption sur des monocristaux d'aluminates de magnésium dopés au Cr^{3+}(0,1 %), de composition variable ($x = 0$ et 0,600), montrent une variation de l'ordre de 10 % des paramètres Dq et V, qui caractérisent respectivement l'intensité et la symétrie du champ cristallin. La déformation moyenne des sites cristallins, due à la répartition des lacunes et des cations dans des aluminates de magnésium non stœchiométriques, peut d'autre part être précisée par diffraction des rayons X.

En appelant λ, la proportion de sites tétraédriques occupés par les ions Al^{3+}, et β, la proportion de sites tétraédriques lacunaires, la formule qui exprime la distribution générale peut s'écrire

$$(2)\qquad \underbrace{\left| Mg_{1-(\beta+\lambda)}Al_{\lambda}\square_{\beta} \right|}_{\text{Site tetraédrique A.}} \cdot \underbrace{\left\| Mg_{(\beta+\lambda)-x}Al_{2\left(1+\frac{x}{3}\right)-\lambda}\square_{\frac{x}{3}-\beta} \right\|}_{\text{Site octaédrique B.}} O_4$$

$$0 \leqq \beta \leqq \frac{x}{3}, \qquad x-\beta \leqq \lambda \leqq 1-\beta.$$

Les mesures par diffraction des rayons X montrent une modification de la constante du réseau et des intensités relatives de certaines réflexions pour des aluminates de magnésium de composition variable (x = 0, 0,430, 0,600 et 0,700).

Les intensités ont été mesurées par histographie pour des couples de raies voisines, afin d'éliminer les corrections d'absorption et d'agitation thermique, et comparées aux intensités calculées à partir de la formule (3)

donnant le facteur de structure :

$$(3)\qquad F_{hkl}=\left(T-\frac{xT'}{2}\right)f_{Mg^{2+}}+T'\left(1+\frac{x}{3}\right)f^{Al^{3+}}-\left(T-\frac{T'}{2}\right)\left[\beta f_{Al^{3+}}-\lambda\left(f_{Al^{3+}}-f_{Mg^{2+}}\right)\right]+F^{0}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}(u,u,u),$$

T et T′ étant des facteurs numériques caractérisant respectivement la contribution maximale en module et en signe des sites A et B pour une réflexion donnée, et u la variable de position des oxygènes [$u = 0{,}250 + \delta$ avec l'origine au centre de symétrie du motif cristallin ([3])].

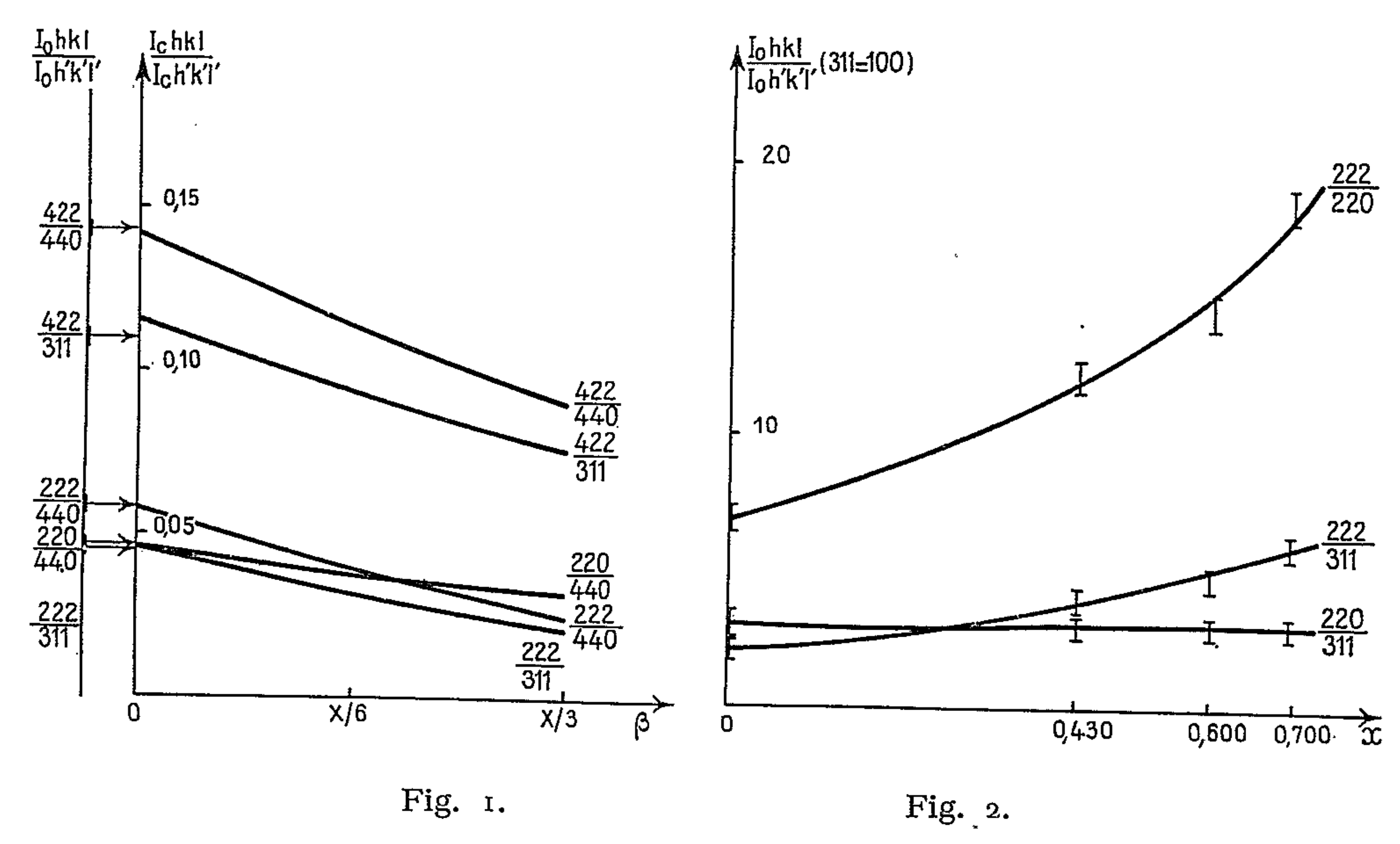


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Détermination du paramètre de localisation des lacunes β pour $x = 0{,}600$. I_0, intensité expérimentale; I_c, intensité calculée.

Fig. 2. — Variation des intensités expérimentales en fonction de la composition ($F^{0}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} > F^{\text{métallique}}_{hkl}$ pour la raie 222).

Détermination du paramètre de localisation des lacunes, β. — Pour certaines réflexions paires (220, 222, 422) peu sensibles aux variations de u on montre facilement que $\partial F_{hkl}/\partial\beta \gg \partial F_{hkl}/\partial\lambda$.

La comparaison des intensités mesurées aux intensités calculées et normalisées pour différentes valeurs de β permet la détermination de β. La figure 1 montre que β est compris entre 0 et 0,02 et, que par conséquent, *les lacunes sont essentiellement octaédriques.*

La figure 2 montre que la contribution métallique pour la raie « tétraédrique » (220, T = 8, T′ = 0) est indépendante de x, tandis qu'elle suit une loi parabolique pour la raie « octaédrique » (222, T = 0, T′ = 16). Le taux de lacunes est donc proportionnel au paramètre x de composition.

Détermination du paramètre d'inversion, λ. — La formule (2) peut s'écrire

$$(4)\qquad \lfloor Mg_{1-\lambda}Al_{\lambda}\rfloor \cdot \left\| Mg_{\lambda-x}Al_{2\left(1+\frac{x}{3}\right)-\lambda}\square_{\frac{x}{3}} \right\| O_4 \qquad (x \leqq \lambda \leqq 1).$$

Pour $x = 0$, les études de diffraction de neutrons [(4), (5)] montrent que $\lambda = 0$; pour $x \neq 0$, des mesures précises d'intensité sur deux réflexions particulièrement sensibles aux variations de λ et peu sensibles

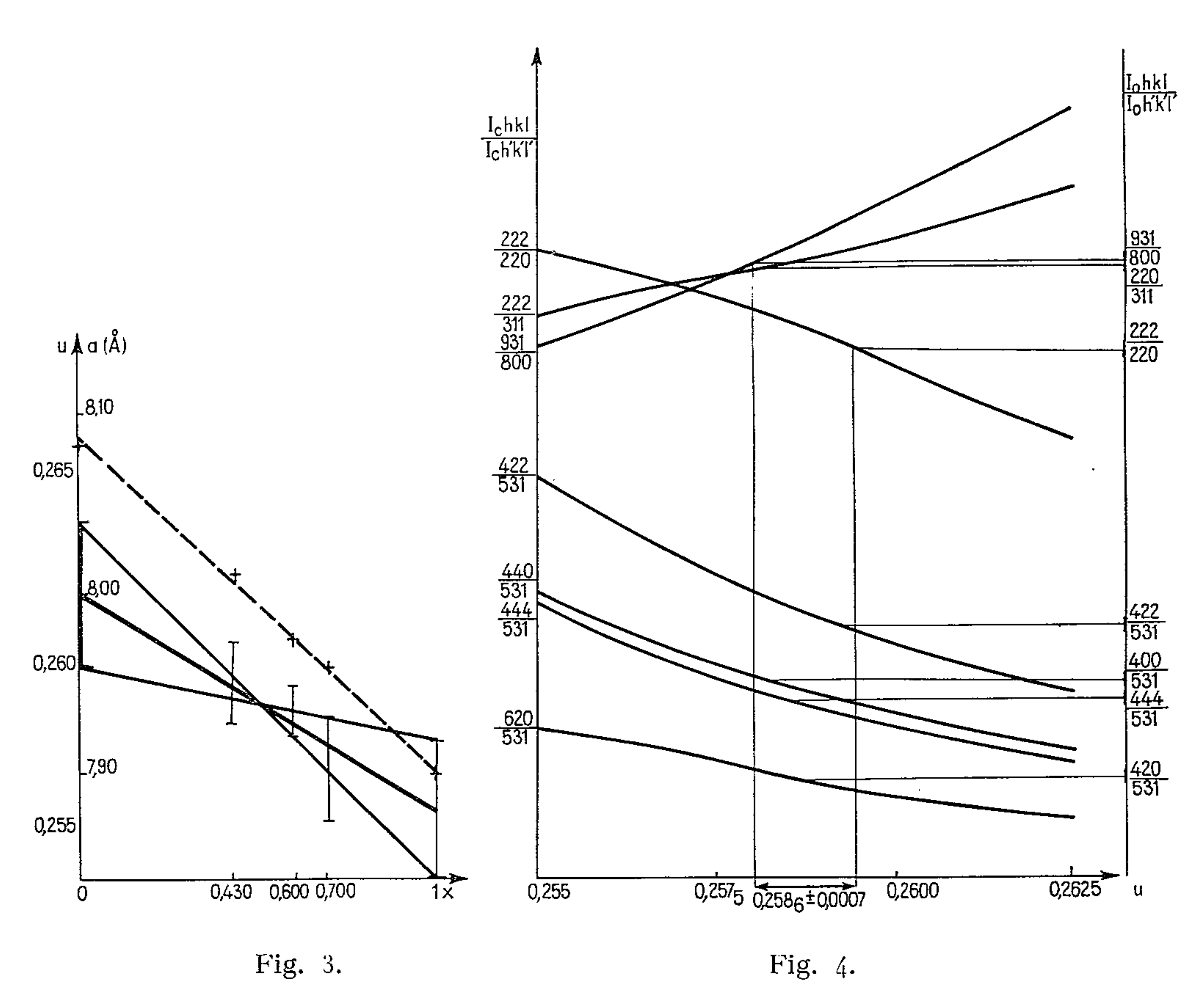


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. ------ Variation de la constante du réseau a en fonction de x.
——— Variation du paramètre oxygène u en fonction de x.

Fig. 4. — Détermination de la valeur moyenne du paramètre u pour $x = 0{,}600$.

à celles de u (422, 400) (6) ont permis de choisir entre les deux types de distribution extrêmes (tableau I). *Le paramètre d'inversion est pratiquement égal à la variable de composition* x, ce qui confirme le caractère normal des aluminates de magnésium, et la formule définitive serait :

$$\lfloor Mg_{1-x}Al_{x}\rfloor \cdot \left\| Al_{2\left(1-\frac{x}{6}\right)}\square_{\frac{x}{3}} \right\| O_4.$$

Le remplacement progressif des ions Mg^{2+} (0,78 Å) par les ions Al^{3+} (0,58 Å) entraîne une contraction des sites A, ce qui se traduit par une décroissance linéaire de la constante du réseau en fonction de x (*fig.* 3).

TABLEAU I.

	Intensité théorique.		Intensité expérimentale.
	$\lambda = x = 0{,}600$.	$\lambda = 1$.	
$\frac{422}{440}$	$0{,}14_6$	$0{,}15_4$	$0{,}14_3 \pm 0{,}003$
$\frac{400}{440}$	$0{,}71_8$	$0{,}69_4$	$0{,}72_0 \pm 0{,}015$
$\frac{422}{400}$	$0{,}20_3$	$0{,}22_0$	$0{,}19_5 \pm 0{,}003$

Détermination du paramètre de position de l'oxygène, u. — Le calcul des intensités de réflexions voisines où les contributions d'oxygène sont opposées, permet de construire un faisceau de courbes, $I_{c(hkl)}/I_{c(h'k'l')} = f(u)$ et par comparaison avec les rapports mesurés, d'en tirer une valeur moyenne de u (*fig.* 4, tableau II).

TABLEAU II.

x	0	0,430	0,600	0,700
u	$0{,}262 \pm 0{,}002$	$0{,}259_4 \pm 0{,}0011$	$0{,}258_6 \pm 0{,}0007$	$0{,}257_1 \pm 0{,}0015$

Par extrapolation de u à $x = 1$, on obtient $u = 0{,}256 \pm 0{,}002$ pour l'alumine γ, dont la formule développée s'écrirait $|Al|.\|Al_{5/3}\square_{1/3}\|O_4$.

La contraction isotrope des sites A et la déformation rhomboédrique plus faible des sites B, dans des spinelles d'aluminates de magnésium s'écartant de plus en plus de la stœchiométrie, justifie la décroissance des paramètres du champ cristallin (7).

(*) Séance du 5 juillet 1965.

(1) A. M. LEJUS, *Thèse*, Paris, 1964.
(2) H. JAGODZINSKI et H. SAALFELD, *Z. Krist.*, 110, n° 3, 1958, p. 197-210.
(3) M. HUBERT, *Thèse*, Paris, 1958.
(4) G. E. BACON, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 684-686.
(5) E. STOLL, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 447-449.
(6) F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.
(7) R. H. ARLETT, *J. Amer. Cer. Soc.*, 45, 1962, p. 523-527.

(*C. E. N. Saclay.* B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

FERROÉLECTRICITÉ. — *Sur la double transition du zirconate de plomb.* Note de MM. **Louis Goulpeau**, **Serge Le Montagner** et **Joseph Levrel**, présentée par M. Jean Lecomte.

Mise en évidence d'une structure ferroélectrique dans le zirconate de plomb dans un étroit domaine de température en dessous du point de Curie. Interprétation.

Nous avons précédemment signalé [(1), (2)], l'existence, au point de Curie du zirconate de plomb ($PbZrO_3$), d'une double transition, provoquant une double anomalie sur les courbes de permittivité à température croissante ou décroissante. Tout récemment, des mesures d'analyse thermique

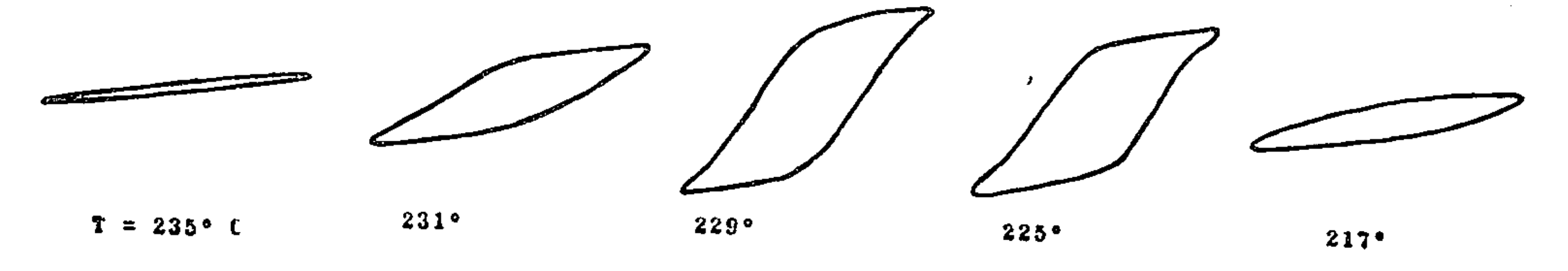


Fig. 1. — Évolution des cycles d'hystérésis au refroidissement (échantillon n° 2).

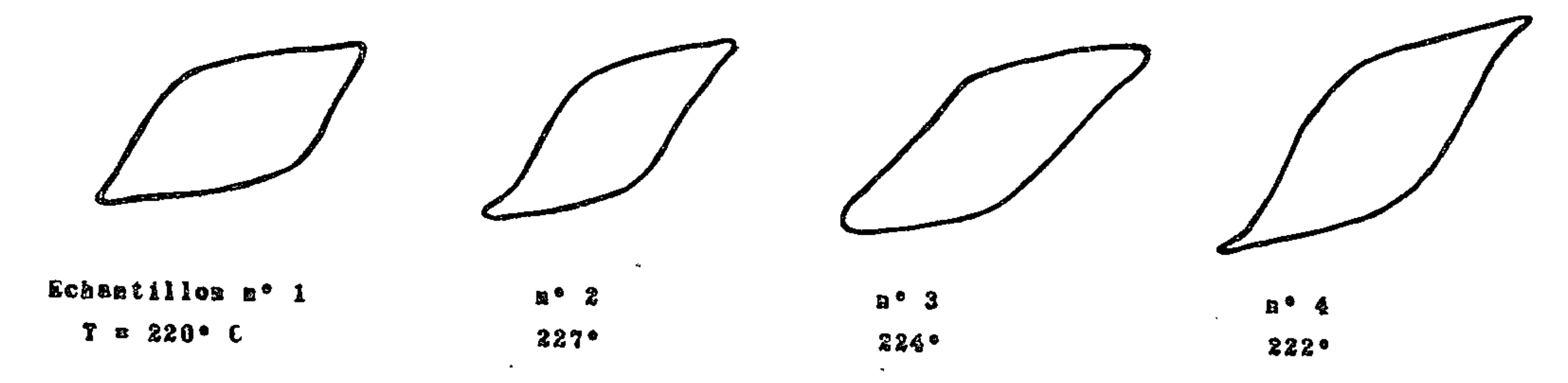


Fig. 2. — Cycle d'hystérésis pour les divers échantillons dans la phase intermédiaire.

différentielle (3) ont confirmé ces résultats et permis d'évaluer l'énergie mise en jeu dans ces transitions. Nous avons donc cherché à identifier la nature de la phase intermédiaire (4).

Les températures respectives des deux transitions varient, tant par leur emplacement que par leur écart, selon la qualité des oxydes de base servant à la préparation des céramiques et le sens du processus thermique. Nous donnons ci-dessous les couples de température relevés sur quatre échantillons distincts.

Échantillons.	Réchauffement (°C). B_1.	Réchauffement (°C). A_1.	Refroidissement (°C.) B_2.	Refroidissement (°C.) A_2.	Taux. d'impureté.
1. Oxydes de base techniques	221	229	207	227	10^{-2}
2. Oxydes de base spectroscopiquement purs	230	233	227	232	10^{-4}
3. Céramique industrielle I	220	229	211	227	10^{-2}
4. Céramique industrielle II	220	228	214	226	–

Les lettres A et B se réfèrent respectivement aux transitions supérieure et inférieure, et les indices 1 et 2 au réchauffement et au refroidissement.

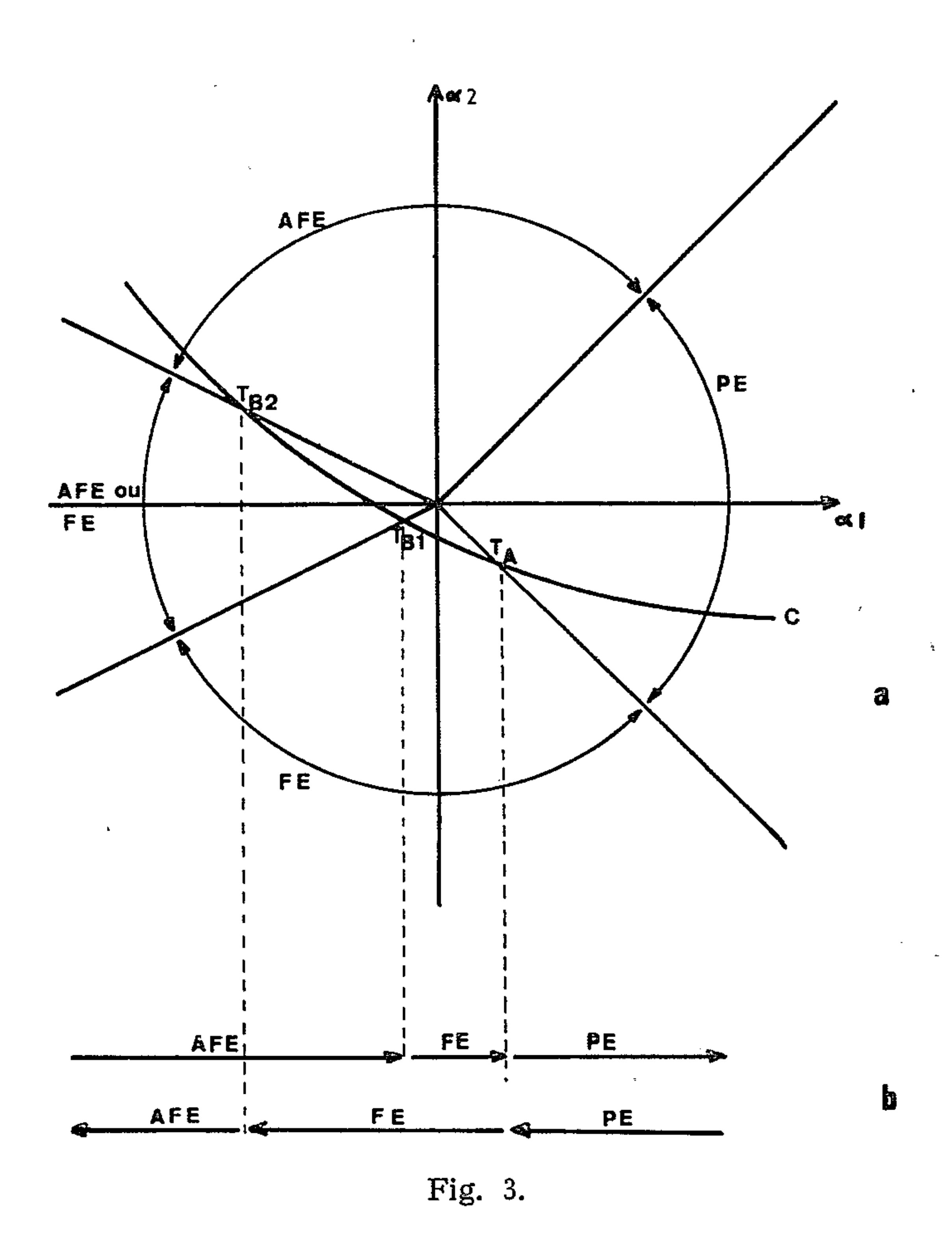


Fig. 3.

Sur ce tableau, il apparaît nettement, que l'hystérèse thermique de la transition B est plus importante que celle de la transition A.

Les échantillons présentent tous un cycle d'hystérésis bien marqué dans le domaine de température de la phase intermédiaire (*fig.* 1 et 2), qui est donc vraisemblablement ferroélectrique; on en déduit une valeur de la polarisation spontanée de l'ordre de 1 $\mu C/cm^2$, pour un champ appliqué de 15 kV/cm.

Ces résultats expérimentaux confirment des prévisions théoriques de Smolenskij ([5]) obtenues à partir du développement classique du potentiel thermodynamique.

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha_1 (P_{a0}^2 + P_{b0}^2) + 2\alpha_2 P_{a0} P_{b0} + \beta_2 (P_{a0}^4 + P_{b0}^4) + \ldots,$$

où Φ_0 est le potentiel thermodynamique en l'absence de polarisation spontanée; P_{a0} et P_{b0} les polarisations spontanées des deux sous-réseaux selon la notation de Kittel ([6]); α et β des coefficients.

Écrivant les conditions thermodynamiques de stabilité, Smolenskij détermine les inéquations $f_i(\alpha_1, \alpha_2) > 0$ qui caractérisent les zones de stabilité relative des états ferroélectriques (FE), antiferroélectriques (AFE) et paraélectriques (PE).

Nous avons représenté (*fig.* 3) ces conditions linéaires $f_i(\alpha_1, \alpha_2) = 0$, dans un plan de coordonnées rectangulaires (α_2, α_1), par un ensemble de droites délimitant les régions de stabilité pour les trois phases. L'évolution de nos produits, lors d'une variation de température, peut alors se décrire par une relation empirique $F(\alpha_1, \alpha_2) = 0$ schématisée par la courbe C orientée de gauche à droite pour un échauffement donnant naissance au diagramme de la figure 3 *b*.

Ce diagramme explique à la fois la forte hystérèse thermique de la transition B et la nature ferroélectrique de la phase intermédiaire.

Il reste naturellement à relier ces coefficients α_1 et α_2 aux grandeurs internes de la maille élémentaire à structure pérovskite et aux propriétés des ions qui la constituent.

(1) L. Goulpeau et S. Le Montagner, *Colloque Ampère*, Bordeaux, septembre 1963.
(2) L. Goulpeau, S. Le Montagner et P. Limou, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1095.
(3) M. et Y. Fetiveau, M. Richard et L. Eyraud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 450-455.
(4) J. Levrel, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1965.
(5) G. A. Smolenskij et V. X. Kozlovskij, *Zh. eksper. theor. Fiz. S. S. S. R.*, 26, 1954, p. 684-695.
(6) C. Kittel, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 729-732.

(Laboratoire de Ferroélectricité, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

ÉLECTROLUMINESCENCE. — *Étude simultanée des brillances de deux zones gazeuses d'une cellule électroluminescente soumise à un champ alternatif. Déphasage tension-onde de brillance.* Note (*) de M. **Jean Hoarau**, transmise par M. Alfred Kastler.

Nous juxtaposons sur une même cellule, deux zones d'air à pressions différentes, d'épaisseurs identiques, soumises à la même tension. En étudiant simultanément les brillances émises par ces deux zones, nous mettons en évidence une onde de brillance à deux pics dépendant des pressions et des fréquences utilisées.

Dans des publications antérieures [(1), (2), (3)] nous avons étudié l'influence de la pression, de la tension et de la fréquence sur la brillance moyenne des cellules à décharge gazeuse; de plus, l'étude oscillographique de cette émission lumineuse nous montre, en particulier, que le maximum de l'onde de brillance se déplace par rapport au maximum de tension

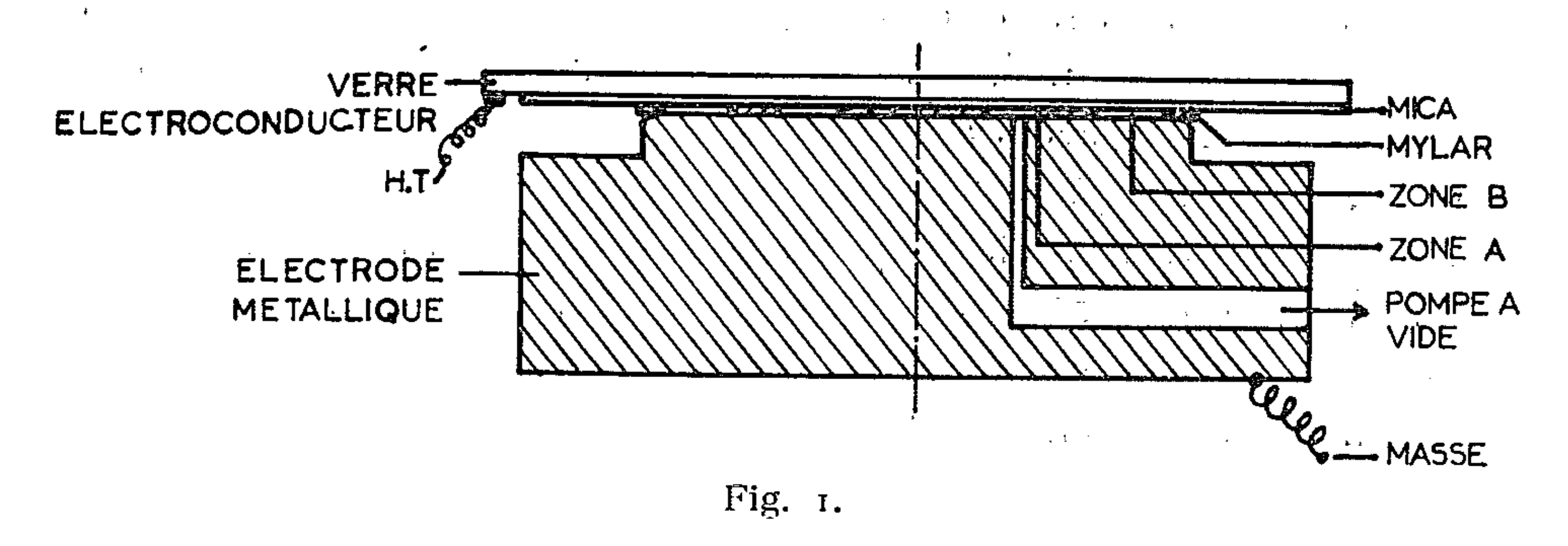


Fig. 1.

lorsque la pression varie. Il est à prévoir que deux cellules identiques soumises à la même tension alternative sous des pressions différentes, donneront deux ondes déphasées et leur superposition donnera une onde de brillance avec deux pics. Pour obtenir ce résultat nous avons, sur une cellule du même type décrite dans une Note précédente (1), juxtaposé deux zones d'air en forme de couronne et de même épaisseur 30 μ (*fig.* 1). Dans l'une de ces zones B, la pression de l'air est toujours de 760 mm de mercure tandis que dans l'autre A, elle peut varier de 1 à 760 mm de mercure.

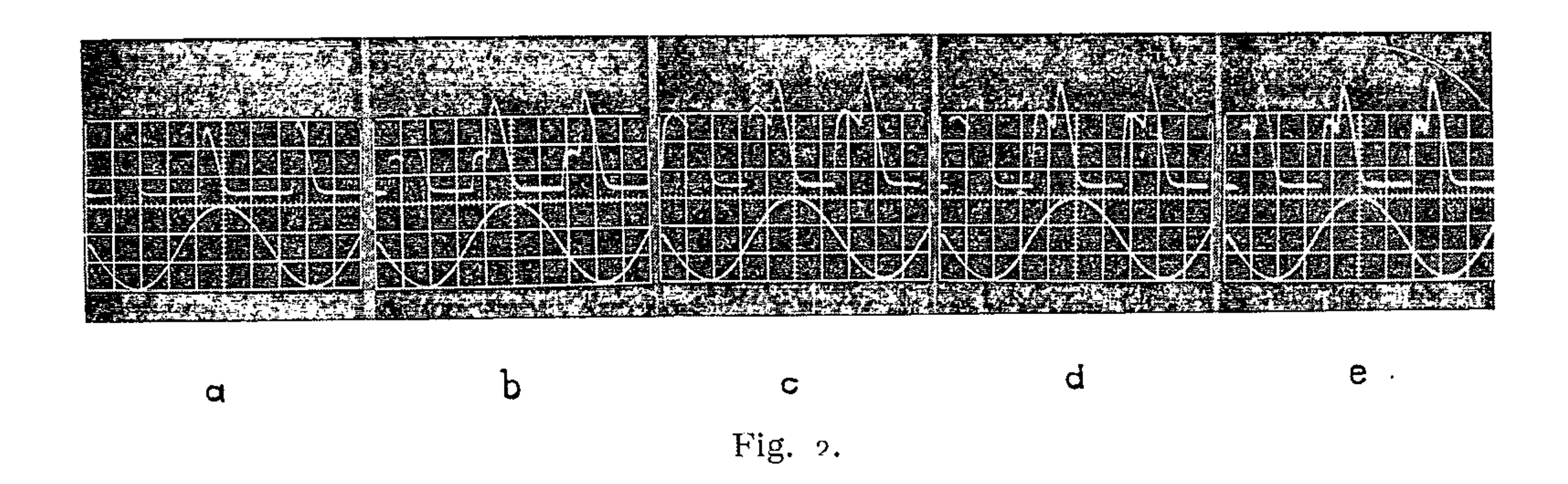
1. Influence de la pression. — *a. Étude oscillographique.* — La tension appliquée à la cellule est de 650 V; la fréquence utilisée est de 50 Hz. Les pressions sont de 30, 50, 100, 200 et 300 mm de mercure pour les oscillogrammes des figures 2 *a*, 2 *b*, 2 *c*, 2 *d* et 2 *e*.

Le seuil d'allumage de la zone A ayant lieu pour une pression d'air supérieure à 35 mm de mercure (1) seule la zone B, sous 760 mm, s'éclaire. Un seul maximum d'onde de brillance apparaît par demi-onde de tension, sur l'oscillogramme 2 *a*. Pour 50 mm de mercure, la zone centrale A est

allumée; il lui correspond un maximum se juxtaposant à celui de la zone B; ce deuxième maximum apparaît sur la partie montante de l'onde de brillance et son amplitude croît jusqu'à 100 mm de mercure pour décroître ensuite jusqu'à 300 mm de mercure où il commence à être instable. Les formes d'ondes de brillance rappellent celles obtenues en électroluminescence minérale par différents auteurs, en particulier Destriau et Mattler ([3]).

b. Étude stroboscopique. — Elle permet de mettre en évidence le déphasage des brillances des zones A et B sous une forme plus suggestive.

On photographie les deux plages lumineuses de la cellule électroluminescente à travers un disque tournant percé d'une fente. Les valeurs de la pression d'air dans les zones A et B sont respectivement de 100 et 760 mm de mercure.



a b c d e

Fig. 2.

La cellule électroluminescente et le moteur synchrone entraînant le disque, sont alimentés sous la même fréquence (50 Hz), le disque tournant à une vitesse de 1500 t/mn.

L'examen de la figure 3 permet de retrouver certains résultats acquis :

— la brillance émise sous 100 mm de mercure est en avance sur celle émise à 760;

— la partie centrale est plus lumineuse que la partie extérieure, elle s'éclaire plus tôt mais toutes deux s'éteignent en même temps.

Destriau avait déjà montré ([4]) avec une expérience de ce type qu'il existait un déphasage entre la luminescence donnée par une substance incorporée dans un diélectrique solide et la luminescence obtenue par effluves dans l'air, mais dans sa cellule l'épaisseur d'air est trop nettement supérieure à celle de la substance sensible pour « nourrir » la décharge; or une variation d'épaisseur provoque à elle seule une variation du déphasage comme nous le verrons dans une prochaine Note.

Il importe donc, pour comparer les déphasages obtenus en électroluminescence gazeuse et en électroluminescence organique ou minérale d'employer des épaisseurs identiques.

2. Influence de la fréquence. — Nous fixons la tension appliquée à la cellule à 600 V et la pression de l'air en A à 100 mm de mercure.

La figure 4 montre que l'observation simultanée des zones A et B fait apparaître pour chaque fréquence un pic d'onde de brillance proche du maximum de tension et correspondant à la zone B de pression 760 mm de mercure; à gauche de ce pic se juxtapose un maximum de brillance plus éloigné du maximum de tension et provenant de la partie intérieure A de la cellule de pression 100 mm de mercure.

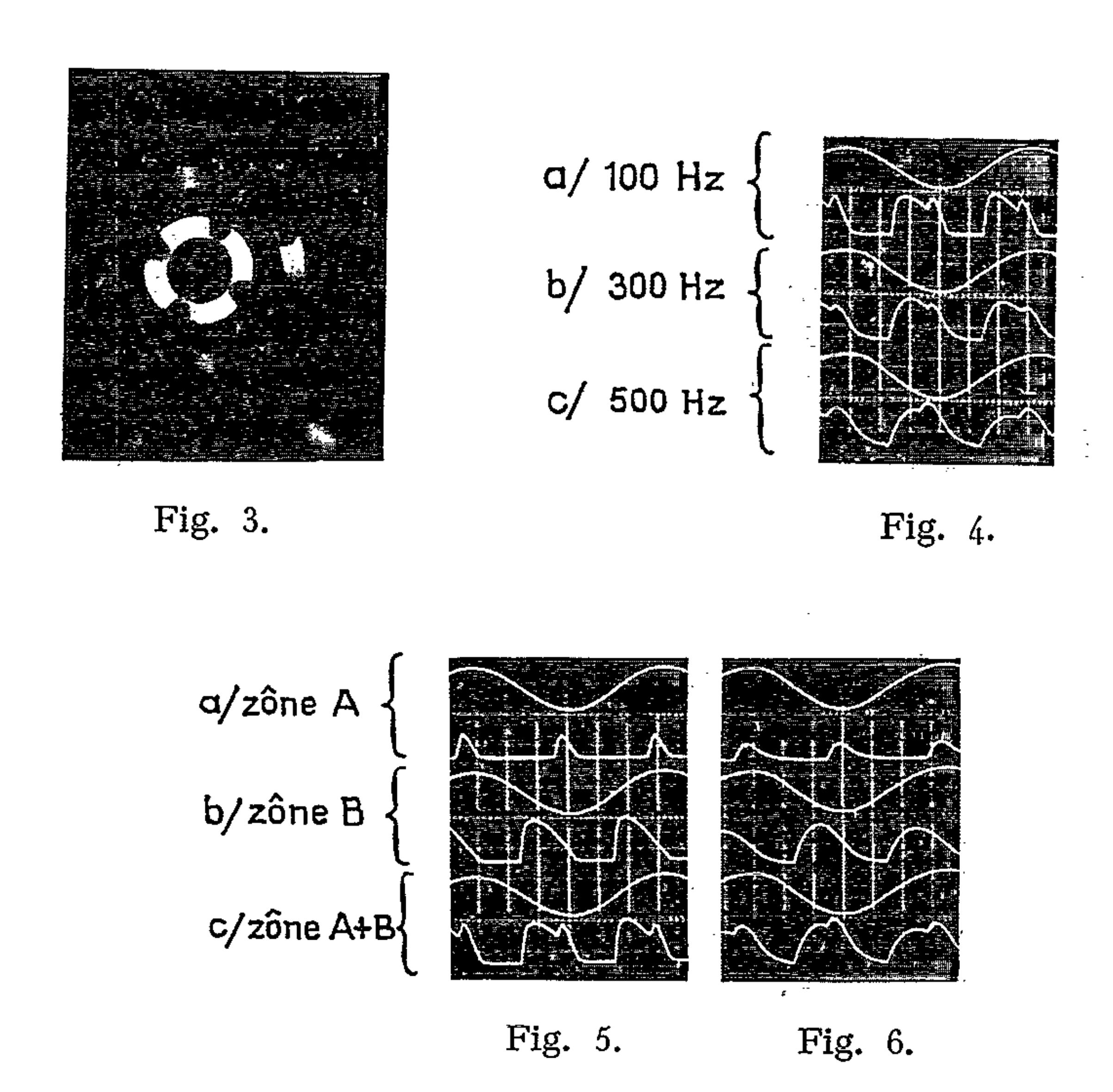


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5. Fig. 6.

Nous savons qu'une augmentation de fréquence provoque une diminution du déphasage; or si cela semble toujours vrai sur la figure 4 pour les pics correspondant à une pression de 100 mm de mercure, il n'en est plus de même pour ceux venant d'une pression de 760 mm de mercure car, pour ces derniers, le déphasage semble avoir augmenté avec la fréquence.

Les figures 5 et 6 expliquent cette anomalie. Elles nous montrent des ondes de brillance pour les zones A et B séparées puis, pour ces zones superposées. Lorsque la fréquence est faible (100 Hz), étant données la forme et la position de deux ondes, celles-ci se juxtaposent sans qu'il y ait altération de leur position relative. Par contre, lorsque la fréquence augmente (500 Hz, *fig.* 6), le déphasage entre les deux ondes venant de A et B (*fig.* 6 *a* et 6 *b*) est plus faible et, l'extinction traînant davantage, la superposition de ces deux ondes modifie la position du pic venant de A qui se trouve déplacé vers la gauche.

Il faut donc se méfier lorsqu'on trouve deux pics sur l'onde de brillance de tirer des conclusions trop hâtives sur leur position relative surtout si la fréquence est élevée.

Nous montrerons dans une prochaine étude qu'il est possible d'obtenir deux pics sur l'onde de brillance en étudiant simultanément deux cellules d'épaisseurs différentes.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) J. Hoarau, R. Ventre et F. Abétino, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1831.
(2) J. Hoarau, R. Ventre et F. Abetino, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1953.
(3) J. Hoarau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2083.
(4) G. Destriau, *J. Phys. Rad.*. 14, 1953, p. 307.
(5) J. Mattler, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 725.

(*Laboratoire de Physique P. C. B. 1., Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Comparaison de l'enregistrement des traces d'ions lourds dans les émulsions ionographiques et dans divers matériaux solides.* Note de MM. **Raymond Pfohl**, **Michel Monnin** et Mme **Monique Debeauvais**, transmise par M. Louis Néel.

On compare l'enregistrement des traces d'ions lourds dans les émulsions ionographiques et dans divers matériaux solides du point de vue de leur longueur et de la sensibilité intrinsèque du matériel détecteur. On propose un mécanisme pour la formation de traces dans ces deux types de détecteurs basé sur l'émission de rayons δ.

Nous avons exposé simultanément des émulsions ionographiques et des matériaux solides servant de détecteurs à divers ions lourds (1). Les irradiations ont été faites à l'accélérateur tandem du Max Planck Institut de Heidelberg (Allemagne) à des ions S d'énergie maximale de 32 et 40 MeV et à des ions O de 40 MeV. Nous avons également utilisé des ions de fission du Cf. Les problèmes relatifs aux ions lourds (parcours-énergie, perte spécifique d'énergie) dans l'émulsion sont assez bien connus et servent de référence dans cette étude (2). Les matériaux solides utilisés comme détecteurs sont le triacétate de cellulose (triafol T), le polycarbonate de 44', diphényl-dioxy-22 propane (makrofol E), le mica muscovite et le téréphtalate d'éthyle (terphane).

Le tableau I et la planche correspondante permettent de comparer les parcours des ions He, O, S et fragments de fission dans l'émulsion et dans ces matériaux. La comparaison des longueurs des traces dans les émulsions (Ilford K 2, K 5) et les détecteurs solides permet de préciser les seuils de perte d'énergie spécifique de ces derniers. Ainsi, pour le triafol T, le seuil de détection se situe pour l'hélium à 2,3 MeV, soit une valeur de dE/dx de $1,5.10^3$ MeV/cm. Pour le makrofol ce seuil se situe pour l'oxygène à 8 MeV, soit une valeur de dE/dx de $3,5.10^4$ MeV/cm. Pour le mica muscovite, le seuil est atteint pour le soufre à 40 MeV, soit une valeur de dE/dx de $4,9.10^4$ MeV/cm. Enfin, le terphane est sensible au soufre de 7 MeV, ce qui correspond à une valeur de dE/dx de $3,5.10^5$ MeV/cm.

Tableau I.

Ion.	Energie (MeV).	Longueur des traces (μ). Émulsion.	Triafol T.	Makrofol.	Mica.	Terphane.
α	2,3	8	2 (*)	–	–	–
O	29	17	25	6 (*)	–	–
S	35	11	17	15	–	–
S	27	9	13	12	7	4 (*)
Fission	~80	12	14	13	11	13

(*) Seuil de sensibilité.

Par ailleurs, ces détecteurs, pour des particules identiques et de même énergie, donnent des longueurs de traces sensiblement plus importantes

que dans les émulsions (tableau I). L'amincissement des traces d'ions lourds en fin de parcours dans les émulsions permet leur discrimination, à condition de disposer d'une longueur de trace supérieure à 20 μ, ce qui n'est pas le cas dans cette étude. Dans les émulsions sensibles au minimum

Aspect des traces d'ions lourds
dans divers matériaux détecteurs.

d'ionisation, il a été montré que l'amincissement des traces en fin de parcours est dû aux rayons δ (3). Il était intéressant d'envisager un mécanisme analogue de formation de traces dans les matériaux plastiques. Le calcul de l'énergie transmise par la particule incidente à un électron au repos ou dans un puits de potentiel représentant les liaisons chimiques, montre que l'effet d'ionisation primaire est très peu efficace. Elle ne crée,

en effet, qu'un dommage dont la portée n'excède pas 10 Å. Par contre, les calculs conduits à partir de l'hypothèse des rayons δ, permettent d'établir que la largeur de la trace non attaquée dans les matériaux plastiques est d'environ 500 Å, en accord avec les mesures effectuées au microscope électronique [4]. L'énergie de ces rayons δ est largement suffisante pour détruire les liaisons chimiques, ce qui produit ainsi des radicaux libres [1]. Nous avons pu mettre en évidence des radicaux libres de toute nature en très grand nombre dans les matériaux plastiques, notamment dans les trinitrocelluloses exposées aux particules α, grâce à des mesures de résonance paramagnétique électronique.

Le mécanisme de formation des traces dans les matériaux plastiques semble différer de ceux généralement admis [5] pour les autres matériaux solides et sa connaissance doit permettre de trouver d'autres détecteurs de sensibilité variée.

(1) M. DEBEAUVAIS et M. MONNIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4728.
(2) R. PFOHL, *Thèse*, Strasbourg, 1964.
(3) CH. GEGAUFF, *Thèse*, Strasbourg, 1959.
(4) A. G. MALMON, *J. Appl. Phys.*, U. S. A., B 4, 1963, p. 3634-3635.
(5) L. T. CHADDERTON, *Radiation damage in crystals*, Methuen et Co, Ldt, Londres, 1965.

(*Département de Physique corpusculaire du Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg-Cronenbourg* et *Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure, susceptibilité magnétique et conductibilité thermique de quelques séléniures ternaires d'argent et de terres rares.* Note de MM. **Jean Loriers, Jacques Suchet, Guillaume Weill** et **Gaston Collin**, transmise par M. Georges Champetier.

Des séléniures ternaires d'argent et de lanthanides, de formule générale $AgLn_2Se_{3,5}$, ont été préparés par action de l'hydrogène sélénié à haute température sur des mélanges d'oxyde de terre rare et d'argent obtenus par coprécipitation. Dans le groupe cérique, ces composés présentent tous une même structure cubique proche de celle de Th_3P_4 (D 7_3); le paramètre de la maille cristalline diminue avec le rayon d'ion de la terre rare. Ces composés sont des semi-conducteurs de faible résistivité. On étudie leur paramagnétisme en fonction du numéro atomique du lanthanide, et l'on montre son influence sur la conductibilité thermique.

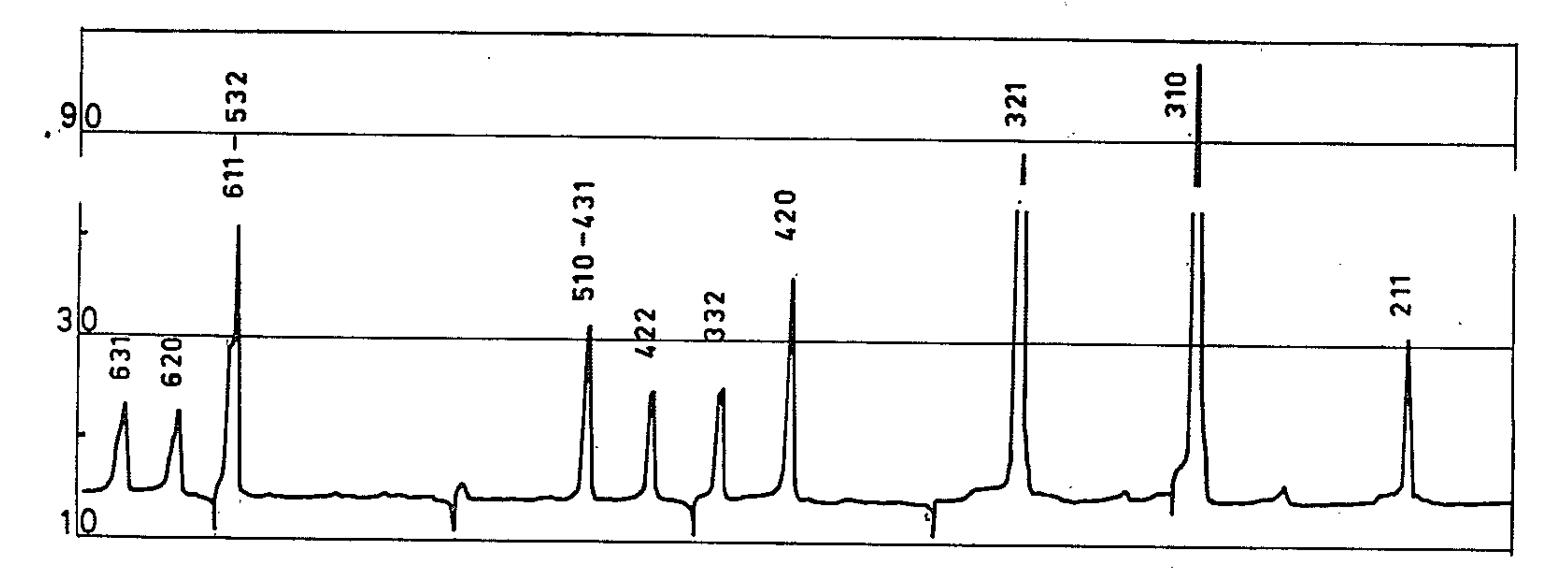
La recherche de composés semi-conducteurs à faible conductibilité thermique, c'est-à-dire dans lesquels la dispersion des phonons est élevée, avait conduit Rodot (1) à étudier les composés $AgInTe_2$ et $AgSbTe_2$ et à tenter la synthèse de quelques tellurures et séléniures ternaires d'argent et de terres rares de même formule. Parmi ceux-ci, le composé du gadolinium présentait la conductibilité thermique extrêmement faible de 4 mW/cm.deg. Certains d'entre nous (2) ont remarqué que les conductibilités thermiques de ces composés, que l'on peut pratiquement confondre avec celles du réseau en raison de leur faible conductibilité électronique, semblaient être influencées par le moment magnétique de l'atome de terre rare. C'est pour vérifier cette influence que nous avons entrepris l'étude d'une série plus complète de séléniures ternaires d'argent et de lanthanides, répondant à la formule générale $AgLn_2Se_{3,5}$.

Pour la synthèse de ces séléniures, nous avons eu recours à une méthode indirecte qui consiste à réaliser, dans un premier stade, un mélange intime des deux cations par coprécipitation à l'état d'oxalates, puis, après calcination à 900°C, à transformer le mélange d'argent et d'oxyde de terre rare obtenu en séléniure, par action de l'hydrogène sélénié à haute température. Cette opération s'effectue en creuset de graphite dans un four tubulaire, à 1200°C; elle dure environ 24 h. On la termine par un refroidissement lent en présence d'un excès d'hydrogène, pour éviter, d'une part, la dissociation partielle du produit, et d'autre part, la formation de polyséléniures. A la sortie du four, les produits se présentent sous forme de poudres de couleur rouge foncée ou noire; pour les mesures, ils sont agglomérés en bâtonnets sous 10 t/cm² de pression, recuits à 800°C dans un mélange d'hydrogène sélénié et d'hydrogène, et conservés sous vide peut éviter l'oxydation à l'air.

Préparés dans ces conditions, ces composés ternaires sont pratiquement exempts de séléniure d'argent, à condition que les proportions relatives

d'argent et de terre rare soient dans le rapport de 1 Ag pour 2 Ln. A partir de mélanges plus riches en argent, et en particulier à partir des compositions équimoléculaires, nous avons toujours obtenu des produits hétérogènes, dans lesquels le séléniure d'argent est décelable par diffraction de rayons X.

L'analyse radiocristallographique montre (*figure*) que, dans le groupe cérique, ces séléniures possèdent tous une même structure cubique identique à la structure D 7_3 du phosphure de thorium Th_3P_4, et que la maille cristalline subit une contraction régulière en fonction du numéro atomique



Enregistrement du spectre de réflexion fourni par un goniomètre X sur $La_2AgSe_{3,5}$.

du lanthanide (*tableau*). Dans le groupe yttrique, il apparaît une structure de basse symétrie, que nous n'avons pu identifier. Ces phénomènes, qui s'observent également dans la série des séléniures simples Ln_2Se_3, sont, de toute évidence, en relation étroite avec la variation de dimension de l'ion terre rare. L'ion Ag^+, dont le rayon est très voisin de celui des ions trivalents des terres cériques, ne peut modifier sensiblement les domaines d'existence des formes cristallines des séléniures correspondants.

Lanthanide.	Paramètre de maille (Å) du séléniure		Moment effectif (magnétons) du séléniure ternaire		Conductibilité thermique (mW/cm.deg.).
	binaire.	ternaire.	calculé.	mesuré.	
La........	9,055	9,026	0	–	7,4
Ce........	8,973	8,954	2,56	2,72	8,0
Pr........	8,927	8,902	3,62	3,80	5,5
Nd........	8,859	8,854	3,68	3,94	8,6
Sm........	8,784	8,785	1,60	–	20
Gd........	8,717	?	7,94	8,20	7,5

On sait que la structure D 7_3 du phosphure de thorium Th_3P_4 se prête à des écarts stœchiométriques assez importants et que de nombreux sulfures de terres rares ont pour formule $\square_x Ln_{3-x}S_4$, x pouvant atteindre 1/3

dans la formule Ln_2S_3 [3]. On pourrait donc envisager ici que les atomes d'argent occupent les sites vacants, sans participer aux liaisons, avec une formule $Ag_{0,33}(Ln_{2,67}Se_4)$, ou au contraire qu'ils jouent un rôle identique aux atomes de terres rares. Mais, comme il est peu vraisemblable qu'un lanthanide soit tétravalent, il faudrait, dans ce dernier cas, supposer l'existence de lacunes de sélénium suivant la formule $AgLn_2Se_{3,5}\square_{0,5}$. Cette formule, qui rend compte de l'équilibre des valences et de la composition du mélange initial, se trouve vérifiée par les dosages de contrôle que nous avons effectués sur les séléniures après synthèse.

Les propriétés électriques n'ont pu être étudiées d'une manière approfondie puisque ces substances se présentent sous forme de poudres agglomérées et non de lingots. Nous nous sommes bornés à vérifier le caractère semi-conducteur par la décroissance exponnentielle de la résistivité lorsque la température augmente. Cette résistivité est peu élevée, souvent de l'ordre de 5.10^{-2} Ω-cm à l'ambiante, mais augmente après exposition à l'air, probablement en raison d'une oxydation superficielle.

La susceptibilité magnétique a été mesurée, sous gaz inerte, à diverses températures entre 10 et 450°C. Dans ce domaine, les composés de cérium, praséodyme, néodyme et gadolinium suivent la loi de Curie-Weiss et l'extrapolation de la droite de l'inverse de la susceptibilité coupe l'axe au voisinage du zéro absolu. On en a tiré les valeurs du moment effectif qu'on a comparées aux valeurs calculées par Van Vleck [4] (*voir tableau*). L'accord entre les deux séries de valeurs apporte une confirmation supplémentaire de la validité de la formule proposée. Le séléniure de lanthane présente à 15°C une susceptibilité de 10^{-6} C.G.S. qui diminue très rapidement et d'une manière non reproductible quand la température augmente. Celui de samarium présente une susceptibilité constante de 4.10^{-6} C.G.S. que nous avons attribuée à un paramagnétisme de Van Vleck, par analogie avec celui que cet élément présente dans plusieurs autres composés.

La conductibilité thermique enfin a été déterminée comme produit de la chaleur spécifique par la diffusivité thermique, toutes deux mesurées à la température ambiante. Pour la diffusivité thermique, nous avons utilisé la méthode d'Angström et l'appareillage décrit par Gatecel et Weill [5]. La comparaison des variations de la conductibilité thermique et du moment effectif, en fonction du numéro atomique du lanthanide, met en évidence un maximum de conductibilité pour le composé du samarium qui présente un paramagnétisme de Van Vleck. Nous interprétons cette coïncidence par l'absence de dispersion magnétique des phonons dans ce composé, alors que cette dispersion est importante dans les composés voisins.

Nous estimons apporter, dans ces résultats obtenus sur une série de composés qui ne diffèrent pratiquement d'un terme au suivant que par le nombre de magnétons portés par la terre rare, une confirmation de

l'influence des moments magnétiques sur la propagation des phonons dans les cristaux.

(1) H. RODOT, *Thermoelectricity Conference*, Durham, 1962.

(2) J. P. SUCHET, H. RODOT, P. LEROUX-HUGON et M. RODOT, *Adv. Energy Conv.*, 3, 1963, p. 569.

(3) W. H. ZACHARIASSEN, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 57.

(4) J. H. VAN VLECK, *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, University Press, Oxford, 1932.

(5) J. GATECEL et G. WEILL, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 95 A.

(*Laboratoire des Terres Rares et Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur les effets de parois dans la pyrolyse de certains hydrocarbures saturés.* Note de MM. **Jean Fusy**, **Gérard Scacchi**, **René Martin**, **André Combes** et **Michel Niclause**, présentée par M. Georges Champetier.

Des parois en pyrex ont un effet inhibiteur (accru par dépôt de PbO) sur la pyrolyse de l'éthane et sur celle de l'isobutane; cet effet est vraisemblablement dû à la destruction d'atomes libres H aux parois. Au contraire, les réactions de pyrolyse du butane-*n*, de l'isopentane et du propane sont pratiquement homogènes. Ces faits semblent indiquer que, dans ces dernières réactions, la concentration relative des atomes libres H (par rapport aux radicaux libres hydrocarbonés R) est plus faible que dans la décomposition thermique de l'isobutane et dans celle de l'éthane.

1. L'augmentation du rapport surface/volume (s/v) d'un réacteur en *silice* diminue la vitesse initiale de décomposition thermique de l'*éthane*, d'autant plus que la pression est plus basse, de sorte que l'ordre initial

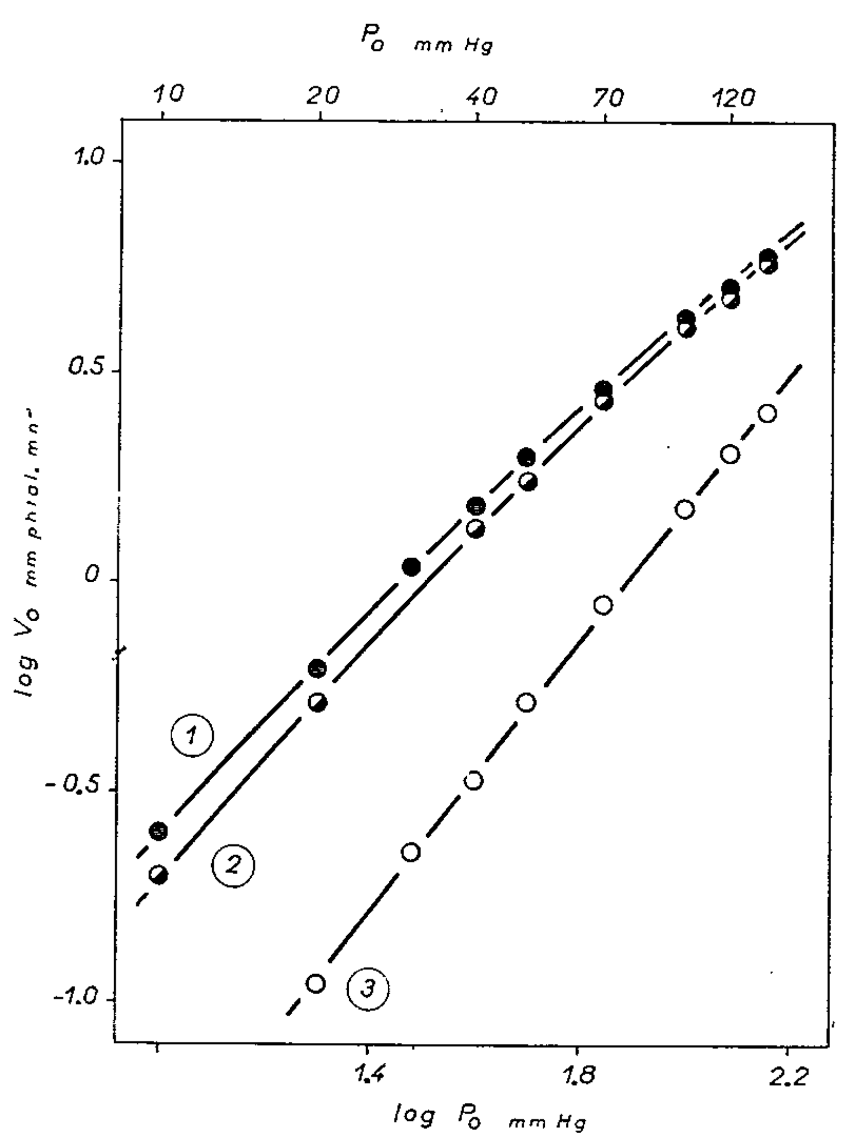


Fig. 1. — Vitesse initiale V_0 de pyrolyse de l'éthane à différentes pressions initiales P_0 (T = 560°C).
(1) Réacteur en pyrex vide (s/v = 0,8 cm⁻¹).
(2) » » garni (s/v = 10,5 cm⁻¹).
(3) » » » (s/v = 10,5 cm⁻¹) traité à PbO.

de la réaction est plus élevé dans un réacteur « garni » que dans un réacteur « vide » [(1), (2)].

Nos résultats expérimentaux montrent que des parois en *pyrex* ont un effet *inhibiteur* semblable sur la pyrolyse de l'éthane à 560°C et que cet effet est nettement accru par dépôt de PbO sur les parois (*fig.* 1).

Il en est de même pour la décomposition thermique de l'*isobutane* à 490°C (*fig.* 2) ; mais l'effet inhibiteur des parois diminue quand la température augmente.

Nous avons toujours noté une bonne reproductibilité des mesures cinétiques dans des réacteurs en pyrex (traité ou non à PbO), tandis que des difficultés de reproductibilité ont été signalées à propos de la pyrolyse de l'éthane dans des réacteurs en silice [(1), (2), (3)].

Il a été suggéré [(1), (2)] dans le cas particulier de la décomposition thermique de l'éthane dans des récipients en silice, que les atomes libres H

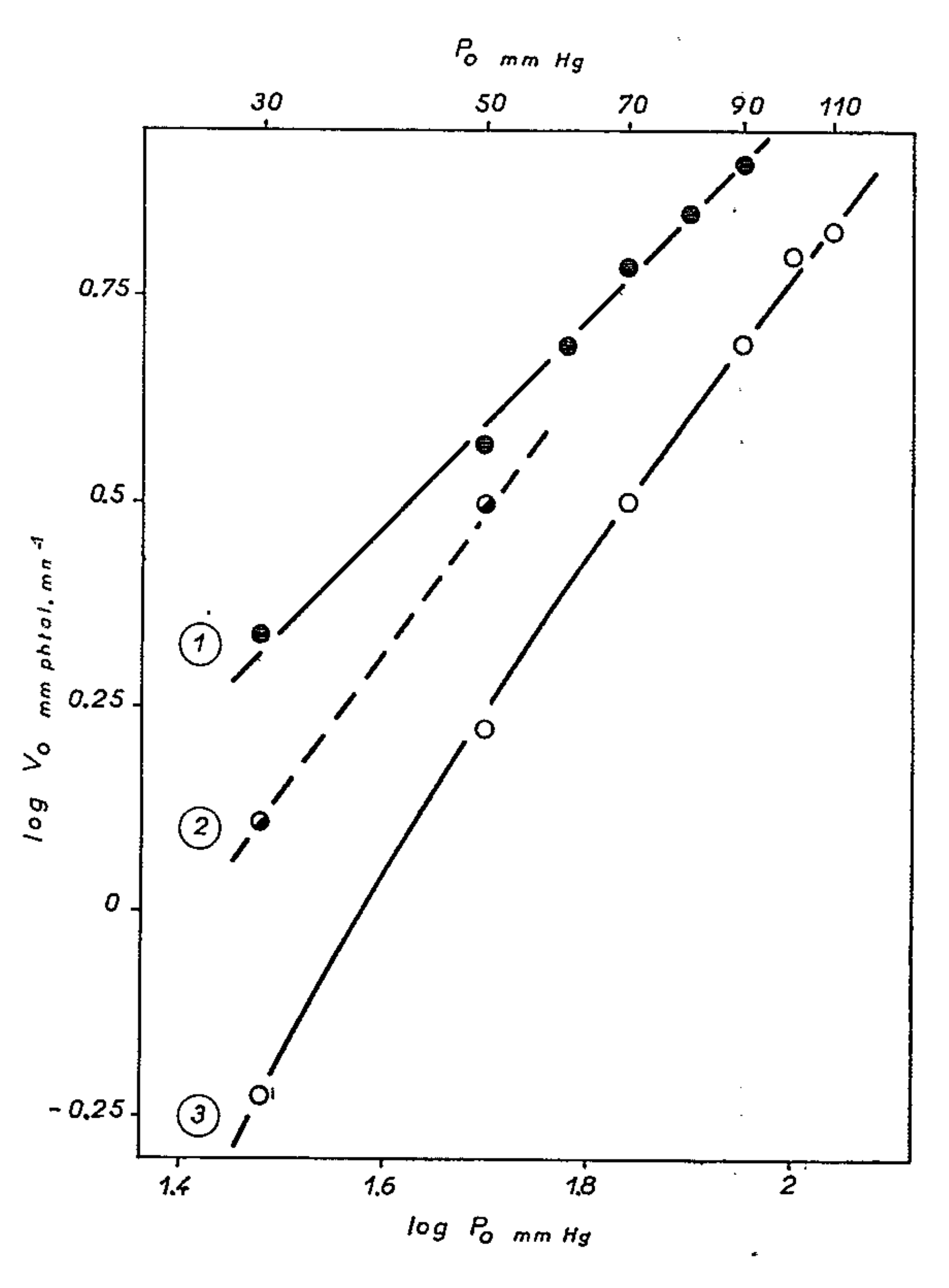


Fig. 2. — Vitesse initiale V_0 de pyrolyse de l'isobutane à différentes pressions initiales P_0 (T = 490°C).

(1) Réacteur en pyrex vide (s/v = 0,8 cm⁻¹).
(2) » » garni (s/v = 10 cm⁻¹).
(3) » » » (s/v = 10 cm⁻¹) traité à PbO.

sont détruits beaucoup plus efficacement aux parois que des radicaux libres hydrocarbonés R [probablement en raison du coefficient de diffusion plus élevé des atomes libres d'hydrogène (2)].

En accord avec cette suggestion, nous pensons que, d'une façon plus générale, les effets inhibiteurs de diverses sortes de parois observés dans la pyrolyse de certains hydrocarbures saturés (éthane et isobutane) sont

dus au fait que la *terminaison* des chaînes implique non seulement des processus homogènes du type

$$\text{(A)} \qquad R + R \rightarrow \text{produits},$$

mais aussi le processus *hétérogène* :

$$\text{(B)} \qquad H \xrightarrow{\text{parois}} 1/2\, H_2.$$

Cette interprétation des effets de parois n'est valable que pour un hydrocarbure *exempt de traces d'oxygène*; en effet, en présence d'oxygène, d'autres processus hétérogènes de terminaison peuvent faire décroître la vitesse initiale de décomposition d'un hydrocarbure lorsqu'on augmente l'étendue des parois ou lorsqu'on modifie leur nature [(4), (5)].

2. Il a par contre été montré que les réactions de pyrolyse d'autres hydrocarbures saturés, à savoir le *butane-n* (6), l'*isopentane* [(5), (7)] et le *propane* [(4), (5)], dans des réacteurs en *pyrex* recouvert ou non de KCl ou de PbO, sont essentiellement *homogènes*. Par conséquent, dans les conditions où la décomposition thermique de ces derniers hydrocarbures a été étudiée, le processus hétérogène (B) est pratiquement *négligeable* devant des processus homogènes du type (A).

3. L'ensemble des résultats précités nous conduit donc à penser que la concentration *relative* des atomes libres H (par rapport aux radicaux libres R) est *plus faible* dans les cas du butane-*n*, de l'isopentane et du propane, que dans les cas de l'isobutane et de l'éthane.

Cette conclusion est *compatible* avec le fait qu'il se forme relativement moins d'hydrogène par pyrolyse du butane-*n*, de l'isopentane et même du propane, que par pyrolyse de l'isobutane et surtout de l'éthane. En effet, dans la décomposition d'un hydrocarbure saturé, la vitesse relative de formation de l'hydrogène par le processus

$$H + C_nH_{2n+2} \rightarrow H_2 + C_nH_{2n+1}$$

est proportionnelle à la concentration relative des atomes libres H.

(1) K. J. LAIDLER et B. W. WOJCIECHOWSKI, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 260, 1961, p. 91.
(2) A. S. GORDON, Communication au Symposium *The Kinetics of Pyrolytic Reactions*, Ottawa (Canada), 9-11 septembre 1964.
(3) C. P. QUINN, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 275, 1963, p. 190.
(4) R. MARTIN, M. NICLAUSE et M. DZIERZYNSKI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1786; *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 286 et 790. R. MARTIN et M. NICLAUSE, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 802.
(5) M. NICLAUSE, R. MARTIN, A. COMBES et M. DZIERZYNSKI, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1120.
(6) J. H. PURNELL et C. P. QUINN, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4128.
(7) A. COMBES, R. MARTIN et M. NICLAUSE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1991.

(*Laboratoires de Chimie générale et de Cinétique chimique,*
E.N.S.I.C. et Faculté des Sciences,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

COUCHES MINCES. — *Influence de la structure du support et effet d'épaisseur dans des couches de fer-nickel* 50 *déposées par électrolyse.* Note de MM. **Ştefan Procopiu**, **Ioan Viscrian** et **Gheorghe Călugăru**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de l'influence de la structure du support sur les propriétés magnétiques des couches de permalloy 80 a fait l'objet des travaux de T. Limura et coll. [(1), (2)] et de S. Tomita (3), tandis que pour celles de 97 Fe-3 Ni, des travaux de A. Kolk et H. White (4).

Dans cette Note nous présentons les résultats de nos expériences faites sur des couches de fer-nickel 50, déposées sur des cylindres de cuivre. Les cylindres-supports de cuivre, d'un diamètre de 1 mm, ont été frottés

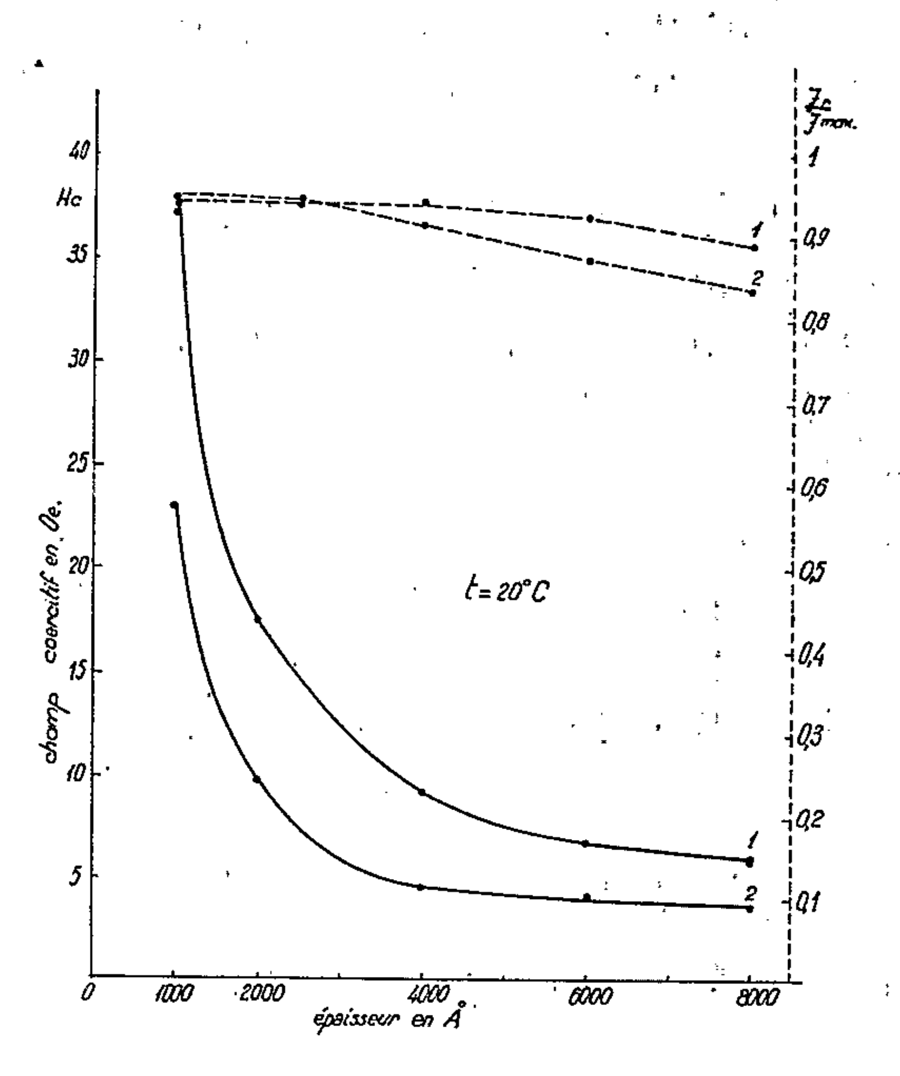


Fig. 1.

avec un tissu de coton et polis mécaniquement en direction longitudinale avec de la poudre fine de carborundum. Quelques-uns des cylindres ainsi préparés ont été introduits dans un four électrique sous vide (10^{-4} mm de mercure) et recuits à la température de 800°C pendant 30 mn. Après on les a refroidis lentement. Les deux groupes de supports étaient — à la suite de tels traitements — distincts du point de vue des propriétés mécaniques. Les supports tréfilés étaient rigides, à tensions selon la génératrice et à la surface nette, tandis que les supports recuits étaient très plastiques et présentaient à la surface des cristallites de grandes dimensions.

Ces observations sont confirmées par les diagrammes X Debye-Scherrer. Sur les supports ainsi traités on a déposé des couches de fer-nickel 50. Le bain électrolytique a été préparé d'après E. Raub et E. Walter [5]. L'épaisseur du dépôt et la composition ont été déterminées par voie chimique.

On a fait les mesures dans un champ magnétique alternatif d'une fréquence de 50 Hz, à la valeur maximale de 44 Oe, par la méthode de l'induction avec oscillographe cathodique selon Colombani [6].

Résultats obtenus. — Les couches de fer-nickel ont des propriétés magnétiques différentes selon le traitement appliqué préalablement au support. Ainsi le champ coercitif est bien plus grand pour les couches déposées sur un support tréfilé (*fig.* 1, courbe 1) que pour les couches déposées sur un support recuit (*fig.* 1, courbe 2) de même épaisseur. Il en est de même pour les couches plus minces. Pour l'épaisseur de 8 000 Å, la couche présente un champ coercitif de 6 Oe dans le cas du support tréfilé et de 3,8 Oe dans le cas du support recuit, tandis que pour l'épaisseur de 1000 Å les champs coercitifs sont respectivement de 37 et 23 Oe. Quoique la rémanence soit plus grande dans le cas de la couche de 8 000 Å déposée sur un support recuit ($4\pi J_r = 11\,000$ Oe) que dans le cas du support tréfilé ($4\pi J_r = 10\,500$ Oe), à cause de la saturation plus grande, le rapport J_r/J_{max} est plus petit. Le rapport J_r/J_{max} croît avec la diminution de l'épaisseur de la couche, accroissement qui est plus accentué dans le cas des couches déposées sur un support recuit (*fig.* 1, courbe 2 pointillée) et moins accentué dans le cas des couches déposées sur un support tréfilé (*fig.* 1, courbe 1 pointillée).

Dans la figure 2, on présente les courbes d'hystérésis pour des couches de fer-nickel épaisses de 2 000 Å déposées sur des supports tréfilé (rigide) (courbe 2 *a*) et recuit (plastique) (courbe 2 *b*).

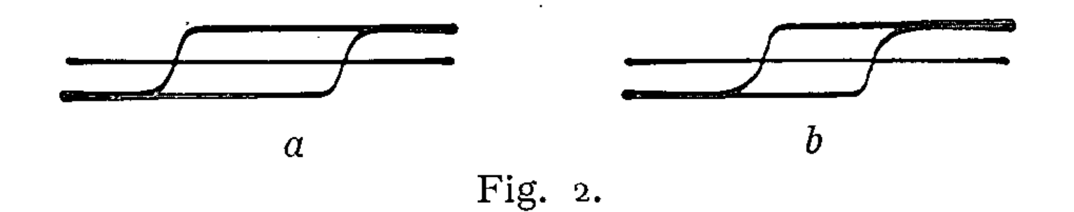


Fig. 2.

La susceptibilité initiale est approximativement deux fois plus grande pour les couches déposées sur support recuit que pour les supports tréfilés.

Interprétation des résultats. — La couche de fer-nickel 50 est magnétostrictive positive. Sous tension, le cycle d'hystérésis s'allonge et le champ coercitif diminue. Elle tend à s'allonger pour des valeurs relativement grandes du champ magnétisant. En général, la présence du support limite l'allongement de la couche. Si le support est tréfilé, il est très rigide (surtout la couche superficielle qui est laminée par polissage longitudinal) et va

présenter une grande résistance à l'allongement. Par conséquent, dans des champs magnétisants grands, la couche déposée sur un tel support sera soumise à une compression supplémentaire et l'aimantation à saturation présentera des valeurs moindres que dans le cas d'un support recuit qui est plus plastique.

La valeur relativement plus grande du champ coercitif pour les couches déposées sur support laminé superficiellement comparativement au support recuit peut être expliquée par le fait que sur la surface du support laminé en direction longitudinale se dépose une couche avec les cristallites orientés tellement que l'axe d'aimantation le plus difficile soit orienté plus probablement d'après la direction longitudinale.

(1) T. Limura, S. Sekiguki et M. Sasaki, *J. Jap. Inst. Metals*, 26, n° 6, 1962, p. 396.
(2) T. Limura, S. Sekiguki et M. Sasaki, *Trans. Jap. Inst. Metals*, 4, n° 1, 1963, p. 59.
(3) S. Tomita, *J. Jap. Inst. Metals*, 27, n° 3, 1963, p. 122.
(4) A. Kolk et H. White, *J. Electrochem. Soc.*, U. S. A., 110, n° 2, 1963, Part 1, p. 98.
(5) E. Raub et E. Walter, *Z. Elektrochem.*, 41, 1935, p. 169.
(6) M. A. Colombani, *Propriétés magnétiques des lames métalliques minces*, Gauthier-Villars, Paris, 1954, p. 43.

(Académie de la République Populaire Roumaine, Filiale de Jassy, Section de Recherches physiques, Aleea Gr. Ghica, Vodá 41 A.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des triesters mixtes des acides trithio et tétrathiophosphoriques.* Note de MM. **Pierre Chabrier** et **Thuong Nguyen Thanh**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que la triméthylamine réagit en milieu anhydre sur les dérivés trisubstitués des acides trithio- et tétrathiophosphoriques possédant un groupement $=P(\rightarrow Y)—SCH_3$ (Y = O ou S) pour donner un sel de tétraméthylammonium.

Ce dernier composé réagit avec les halogénures RX en conduisant à de nouveaux dérivés trisubstitués.

Dans des Notes précédentes [(1) à (5)], nous avons signalé que les dérivés trisubstitués des acides orthophosphorique, thio et sélénophosphoriques, phosphonique de formule générale (I), dans laquelle Y = O ou S ou Se, se fixaient aisément sur la triméthylamine en conduisant aux sels de tétraméthylammonium (II) et nous avons montré [(6), (7), (8)] que le sel de tétraméthylammonium (II) pouvait être engagé dans une réaction de double décomposition et conduire à de nouveaux dérivés trisubstitués (III).

$$\underset{\text{(I)}}{(A)(B)P(\rightarrow Y)—OCH_3} + N(CH_3)_3 \rightarrow \underset{\text{(II)}}{(A)(B)P(O^-)(Y)\ /\overset{+}{N}(CH_3)_4}$$

$$(A)(B)P(O^-)(Y)\ /\overset{+}{N}(CH_3)_4 + RX \rightarrow \underset{\text{(III)}}{(A)(B)P(\rightarrow O)—YR} + XN(CH_3)_4$$

Nous montrerons dans cette Note que ces réactions sont applicables aux dérivés trisubstitués des acides trithio et tétrathiophosphoriques, plus particulièrement les dérivés triméthylés (IV) et (V) et permettent ainsi de préparer très aisément des composés du type (VI) et (VII), d'un accès jusqu'ici assez difficile.

$$\underset{\text{(IV)}}{(CH_3S)_3P{=}O} \qquad \underset{\text{(V)}}{(CH_3S)_3P{=}S} \qquad \underset{\text{(VI)}}{(CH_3S)_2P({=}O)—SR} \qquad \underset{\text{(VII)}}{(CH_3S)_2P({=}S)—SR}$$

1. S, S-*diméthyl* S-*alcoyl ou aralcoylphosphate* (VI). — Ces composés (VI) sont préparés à partir du triméthyltrithiophosphate (IV) obtenu lui-même par action d'une molécule d'oxychlorure de phosphore sur 3 mol. de méthylmercaptoate de sodium.

Si l'on fait réagir en vase clos, au bain-marie, durant 8 h, 1 mol. de triméthyltrithiophosphate (IV) sur 1,7 mol. environ de triméthylamine en solution acétonique à 28 %, on obtient un précipité de S, S-diméthyl-

trithiophosphate de tétraméthylammonium (VIII) (F 135°), avec un rendement de 85 %.

$$\underset{(IV)}{(CH_3S)_3P{=}O} + N(CH_3)_3 \rightarrow \underset{(VIII)}{(CH_3S)_2P\begin{smallmatrix} O^- \\ S \end{smallmatrix}\ \overset{+}{N}(CH_3)_4}$$

Par action d'un halogénure d'alcoyle ou d'aralcoyle sur ce sel de tétraméthylammonium, de préférence en milieu chloroformique qui dissout le sel de tétraméthylammonium, on obtient, avec des rendements de 50 à 85 %, le S, S-diméthyl S-alcoyl ou aralcoylphosphate correspondant (VI). Cette structure (VI) peut être retenue puisque, si l'on fait réagir sur le sel de tétraméthylammonium (VIII) le bromure de méthyle, on obtient le produit de départ (IV) comme le confirme l'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire.

Le tableau ci-après donne les points d'ébullition ou de fusion et les indices de réfraction de quelques composés préparés.

Formules.	É (°C/mmHg) ou F(°C).	n_D^{20}.
$(CH_3S)_2P(O)-SCH(CO_2C_2H_5)_2$	$148\text{-}150/_{0,01}$	1,5415
$(CH_3S)_2P(O)-SCH_2COOC_2H_5$	$112\text{-}115/_{0,01}$	1,5705
$(CH_3S)_2P(O)-SCH(CH_3)-COOC_2H_5$	$116/_{0,01}$	1,5564
$(CH_3S)_2P(O)-SCH_2CH_2COOC_2H_5$	$130\text{-}132/_{0,05}$	1,5577
$(CH_3S)_2P(O)-SCH_2CONHC_6H_3Cl_2$ (2,4)	F 90	-
$(CH_3S)_2P(O)-SCH_2CONHCH_3$	F 85	-
$(CH_3S)_2P(O)-SCH_2CON\langle C_4H_8\rangle O$	F 80	-
$(CH_3S)_2P(O)-SCH_2C_6H_4NO_2(p)$	Indistillable	-
$(CH_3S)_2P(O)-SCH_2C_6H_3Cl_2$	$179/_{0,05}$	-
$(CH_3S)_2P(O)-CH_2CH_2-P(O)(OCH_3)_2$	$177/_{0,02}$	-

2. S, S-*diméthyl* S-*alcoyl ou aralcoylthiophosphate* (VII). — Ces composés (VII) ont été obtenus à partir du triméthyltétrathiophosphate (V), préparé lui-même par action du soufre sur le S, S, S-triméthylphosphite dans le sulfure de carbone.

Si l'on fait réagir en vase clos, au bain-marie, durant 12 h, 1 mol de triméthyltétrathiophosphate (V) sur 1 mol, 7 de triméthylamine en solution à 28 % en poids dans l'acétone anhydre, on obtient un abondant précipité de S, S-diméthyltétrathiophosphate de tétraméthylammonium (IX) qui, après recristallisation dans l'éthanol absolu, fond à 173°. Rdt 85 %.

$$\underset{\text{(V)}}{(CH_3S)_3P{=}S} + N(CH_3)_3 \rightarrow \underset{\text{(IX)}}{(CH_3S)_2P({=}S){-}S^{-}\overset{+}{N}(CH_3)_4}$$

Ce sel de tétraméthylammonium (IX) traité par les halogénures d'alcoyle ou d'aralcoyle, conduit comme son isostère (VIII) aux dérivés substitués (VII) avec d'excellents rendements.

Ainsi $(CH_3S)_2P({=}S){-}SCH_2CONHCH_3$ s'obtient avec un rendement de 80 % et fond à 39°C.

En résumé, les méthodes décrites, d'une mise en œuvre facile, paraissent assez générales et conduisent à de bons rendements. Mais elles ne permettent pas de préparer directement les dérivés arylés du type

$$(CH_3S)_2P({=}X){-}S{-}Ar$$

(1) P. Chabrier et M. Selim, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.
(2) P. Chabrier, M. Selim et A. Romain, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2788.
(3) P. Chabrier et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 697.
(4) P. Chabrier et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2846.
(5) P. Chabrier, N. T. Thuong et M. Lao-Colin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 200.
(6) J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et P. Leduc, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1014.
(7) P. Chabrier et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3738.
(8) P. Chabrier, N. T. Thuong et F. Convert, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2244.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, C. N. R. S.,*
21, *rue de l'École-de-Médecine, Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveau mode de préparation des esters-acétals glyoxyliques.* Note de M. **Michel Kerfanto** et Mlle **Denise Jegou**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le produit résultant de l'action de la morpholine sur l'acide dichloroacétique est traité par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique; les alcools utilisés sont l'éthanol, le *n*-propanol, le *n*-butanol. On parvient aux α, α-dialcoxy-acétates d'alcoyle avec des rendements variant de 70 à 85 %.

L'action de la morpholine en excès sur l'acide dichloroacétique conduit aisément à un mélange de α, α-di-(N-morpholino)-acétate de morpholinium et de chlorure de morpholinium dans l'excès d'amine. L'élimination de cet excès laisse un produit bien cristallisé, mélange des deux sels ci-dessous. L'utilisation de ce mélange, en tant qu'acide glyoxylique potentiel, nous avait déjà permis de préparer aisément, par condensation de carbures aromatiques, des acides diarylacétiques ([1]). Nous avons utilisé ce même mélange pour parvenir aux esters-acétals glyoxyliques.

L'acide dichloroacétique (1/5 mole) est ajouté, sous bonne agitation et à température voisine de 0°C, à un excès (3 moles) de morpholine anhydre et désoxygénée par passage d'azote pendant une quinzaine de minutes. Le bain réfrigérant est remplacé par un bain-marie dont la température est élevée progressivement jusqu'à 70-80°C. Au bout de 2 à 3 h, on filtre; le précipité est lavé à l'éther anhydre, et séché à 70°C jusqu'à poids constant. Le rendement de cette opération est de 95-98 %.

On fait ensuite réagir ce mélange cristallisé sur de l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique :

$$\begin{matrix}\mathrm{O\langle\ \rangle N}\\ \mathrm{O\langle\ \rangle N}\end{matrix}\!\!>\mathrm{CH{-}CO_2H_2N\langle\ \rangle O} + 3\,\mathrm{ROH} + 3\,\mathrm{HCl}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}\mathrm{RO}\\ \mathrm{RO}\end{matrix}\!\!>\mathrm{HC{-}CO_2R} + 3\,\mathrm{O\langle\ \rangle NH_2Cl} + \mathrm{H_2O}$$

La solution chlorhydrique d'alcool est préparée par barbotage d'acide chlorhydrique sec dans l'alcool anhydre; la quantité d'acide dissous est mesurée par dosage volumétrique. On utilise environ 6 fois la quantité stœchiométrique d'alcool et 1,2 à 1,5 fois celle d'acide chlorhydrique. Toutes précautions doivent être prises pour éviter l'absorption de l'humidité atmosphérique par la solution alcoolique et par le mélange cristallin.

On ajoute peu à peu le mélange solide à la solution chlorhydrique, sous bonne agitation, à une température inférieure à 5°C. La température est portée progressivement à 80°C. Au bout de 1 h environ, on refroidit; on filtre le chlorure de morpholinium précipité, et on le lave à l'éther. Le filtrat est abandonné pendant une semaine sur driérite en grains. Au bout de ce temps, on élimine l'éther et l'excès d'alcool et l'on procède à la distillation de l'ester-acétal.

Dans le cas de l'alcool éthylique, on obtient le α, α-diéthoxy-acétate d'éthyle avec des rendements de l'ordre de 70 à 75 %, alors que la méthode couramment utilisée jusqu'à présent — action de l'éthylate de sodium, puis de l'éthanol chlorhydrique (2) — conduit à des rendements de 45 à 50 %.

Le tableau suivant présente les différentes données numériques relatives à nos préparations (on est toujours parti de 1/5 de mole d'acide dichloroacétique, ce qui fournit une masse de 110 à 112 g de mélange cristallisé).

	Masse		Esters-acétals $(RO)_2HC—CO_2R$.					
			É (°C/mn Hg)		n_D^{25}		Rdt %	
R—OH.	d'alcool (g).	d'HCl (g).	trouvé.	litt.	trouvé.	litt.	trouvè.	litt.
C_2H_5OH....	166	26	$82-83/_{11}$	$81-83/_{12}$ (2)	1,409	1,4075 (2)	70-75 (*)	45-50 (2)
n-C_3H_7OH...	216	33	$120-122/_{18}$	$94/_{2,5}$ (3)	1,4175	–	76	–
n-C_4H_8OH...	267	26	$144-145/_7$	$160-162/_{22}$ (3)	1,4255	–	86	–

(*) Notons que si l'on ne laisse pas la solution sur desséchant pendant une semaine, le rendement est réduit à 65-70 %.

(1) A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5465.
(2) *Organic Syntheses*, 35, 1955, p. 59.
(3) Brevet allemand nos 945.983, juillet 1956, et 928-405, mai 1955.

(*Service des Recherches de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'acides diméthyl-*2.3 *benzoïques substitués*. Note de M. **Désiré Raphalen**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction des acides diméthyl-2.3 benzoïques mononitrés conduit aux anilines correspondantes. On remplace le groupement aminé par divers substituants : $NHCOCH_3$, OH, OCH_3, Cl, Br, I.

La nitration de l'acide diméthyl-2.3 benzoïque, par une solution de nitrate de potassium dans l'acide sulfurique concentré, permet d'obtenir les trois acides mononitrés correspondants ([1]).

Les acides nitrés sont réduits par le sulfate ferreux ammoniacal : une solution de 10 g d'acide dans 100 cm³ d'ammoniaque concentrée est versée goutte à goutte dans une solution bouillante de 100 g de sulfate ferreux cristallisé dans 150 cm³ d'eau; après élimination de l'hydroxyde ferrique, l'acide aminé est précipité par l'acide acétique, et recristallisé dans l'éthanol aqueux.

Les esters nitrés sont réduits par le chlorure stanneux : 15 g d'ester en solution dans 50 cm³ d'acide acétique cristallisable sont ajoutés peu à peu, à une température inférieure à 50°C, à une solution de 45 g de chlorure stanneux fondu dans 60 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; après refroidissement, le chlorhydrate de l'amine est filtré, et l'amine est libérée par une solution aqueuse de carbonate de sodium, puis recristallisée dans un mélange éther-éther de pétrole.

En faisant agir, sur les acides et les esters aminés, l'anhydride acétique, au bain-marie bouillant, on parvient aux acétanilides correspondants.

La diazotation des acides et des esters aminés, en milieu sulfurique, conduit, après chauffage, aux phénols correspondants. Ces phénols, dissous dans la soude diluée, donnent, par action du sulfate neutre de méthyle, les esters méthoxylés; ces derniers sont transformés en acides méthoxylés : dans le cas des acides méthoxy-4 et méthoxy-5 diméthyl-2.3 benzoïques, on procède à une saponification par la soude aqueuse; pour parvenir à l'acide méthoxy-6 diméthyl-2.3 benzoïque, on dissout l'ester correspondant dans l'acide sulfurique concentré, à la température ambiante; l'acide méthoxylé précipite par simple addition de glace à la solution.

Pour préparer les acides diméthyl-2.3 benzoïques monohalogénés, les composés de départ sont les esters aminés; ceci permet, à la fin de chaque préparation, de séparer de l'ester halogéné, par simple lavage à la soude, l'ester-phénol qui s'est également formé. Les esters chlorés sont préparés par addition, à froid, d'une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux à la solution obtenue par diazotation en milieu chlorhydrique des anilines correspondantes. Pour les dérivés bromés, on remplace l'acide chlorhy-

drique par l'acide bromhydrique, et le chlorure cuivreux par le bromure cuivreux. Pour parvenir aux composés iodés, on réalise la diazotation en milieu chlorhydrique, et la solution de diazoïque est versée dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

Les acides halogéno-4 et halogéno-5 diméthyl-2.3 benzoïques sont obtenus par saponification des esters correspondants par la soude aqueuse. Pour parvenir aux acides halogéno-6 diméthyl-2.3 benzoïques, on procède comme dans le cas du méthoxy-6 diméthyl-2.3 benzoate de méthyle.

Nous avons groupé, dans le tableau ci-dessous, les points de fusion et les rendements des préparations des différents acides diméthyl-2.3 benzoïques obtenus. (La formule générale figure au bas de ce tableau.)

	Substitution en position 4.				Substitution en position 5.				Substitution en position 6.			
	Acide.		Ester méthylique.		Acide.		Ester méthylique.		Acide.		Ester méthylique.	
Nature de X.	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).
NH_2	170	90 (a)	93	80 (a)	230	75 (a)	70	80 (a)	154	80 (a)	$É_2$ 108	75 (a)
$NHCOCH_3$	240	90 (b)	152	80 (b)	222 (**)	80 (b)	73	85 (b)	215	80 (b)	100	95 (b)
OH	170	70 (b)	160	70 (b)	183	75 (b)	103	70 (b)	144	60 (b)	35	60 (b)
OCH_3	210	90 (*)	60	80 (c)	112	80 (*)	51	60 (c)	161	95 (*)	56	80 (c)
Cl	184	90 (*)	35	65 (d)	190-191	95 (*)	35	65 (d)	148	80 (*)	$É_{2,5}$ 107-108	57 (d)
Br	178	80 (*)	34	55 (d)	202	95 (*)	40	45 (d)	178	80 (*)	$É_{2,5}$ 114-115	50 (d)
I	142	70 (*)	30	40 (d)	204-205	80 (*)	56	40 (d)	183	70 (*)	$É_1$ 102-103	30 (d)

(*) A partir de l'ester correspondant.
(**) Cristallise avec 1 H_2O.
(a) A partir du dérivé nitré.
(b) A partir du dérivé aminé.
(c) A partir de l'ester phénol.
(d) A partir de l'ester aminé.

X { 4, 5, 6 ; CH_3 ; CH_3 ; CO_2H

(1) M. Kerfanto et D. Raphalen, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6441.

(*Service des Recherches
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Les gneiss œillés de Languidou (Sud-Finistère) : un jalon nouveau de la base du Briovérien supérieur dans les schistes cristallins de la Bretagne méridionale.* Note (*) de M. **Jean Cogné**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les poudingues de Gourin représentent, en Bretagne médiane, la base graveleuse d'une série à faciès flysch qui caractérise le Briovérien supérieur à la suite des premiers mouvements cadomiens ([1]). Ces faciès détritiques de base représentent une série fluvio-marine ([2]) déposée en concordance sur les séries du Briovérien moyen non encore plissées dans cette région. Vers le Nord et le Nord-Est, les poudingues de Plusquellec et de Locquirec, ceux de Parennes, Pont-Landry, Granville, Saint-Germain-d'Ectot, Montchaton, sont autant de jalons progressivement discordants par rapport aux séries plus anciennes, qui permettent de paralléliser cet épandage estuairien avec les zones de soulèvement de la *cordillère normannienne* soumise à l'érosion glaciaire [([1]), ([3])] (*fig.* A).

Vers le Sud, les relations éventuelles de ces apports détritiques avec l'érosion du domaine ligérien soulevé à la même époque, sont beaucoup moins nettes. Ceci est dû à l'importance de la flexure qui a rehaussé depuis, en Bretagne méridionale, toute l'infrastructure hercynienne (domaine de l'Anticlinal de Cornouaille), ce qui entraîne du même coup la disparition par érosion des zones intermédiaires ayant appartenu à la couverture bordière de la *cordillère ligérienne.*

On sait en effet que cette région de Bretagne méridionale est constituée d'un tréfonds métamorphique et tectonique cadomien, axé d'Ouest en Est sur la grande ligne granito-gneissique de Moëlan-Lanvaux. Au cours des premières étapes de l'orogenèse hercynienne (phase bretonne) ce domaine fut remobilisé obliquement par l'intumescence migmatitique de l'Anticlinal de Cornouaille pour être finalement cisaillé et granitisé le long des zones de flexure limitant cette intumescence (granites syntectoniques) ([4]).

Il reste donc fort peu d'éléments ayant appartenu au Briovérien supérieur dans cette région deux fois soulevée et métamorphisée, et de ce fait très érodée. Il faut traverser vers le Sud ce domaine constitué de Briovérien inférieur et moyen métamorphique pour retrouver, sur sa retombée méridionale, des faciès détritiques, épimétamorphiques ou non, attribuables à la base du Briovérien supérieur. Ce sont d'abord des microbrèches, des arkoses, quelques poudingues à galets quartzitiques, peut-être mêlés d'apports pyroclastiques lessivés et sédimentés. L'ensemble évolue par recristallisation métamorphique vers des porphyroïdes auxquelles sont associés de remarquables faciès rythmiques identiques aux « séries varvées » de Saint-Pair en Normandie (Belle-Ile, région de la basse Loire) ([5]). Puis, plus au Sud, on passe à des micropoudingues et grès (Saint-Fulgent) homologues de la série de Gourin ([6]).

Indépendamment de cette discordance, les gneiss œillés de Languidou présentent nettement les caractères d'un métapoudingue. En plus métamorphiques (zone à biotite), ces gneiss sont d'abord très semblables aux porphyroïdes de Belle-Ile. Non seulement on y reconnaît une granulométrie variable à caractère nettement sédimentaire, qu'il s'agisse de stratifications entrecroisées ou de grano-classement, mais encore certains « yeux » se présentent nettement comme des galets polycristallins plus ou moins étirés pouvant atteindre jusqu'à 10 cm. Ils sont répartis en lits séparés par des niveaux plus fins à tendance leptynitique, et les galets occupent de préférence la base des lits œillés.

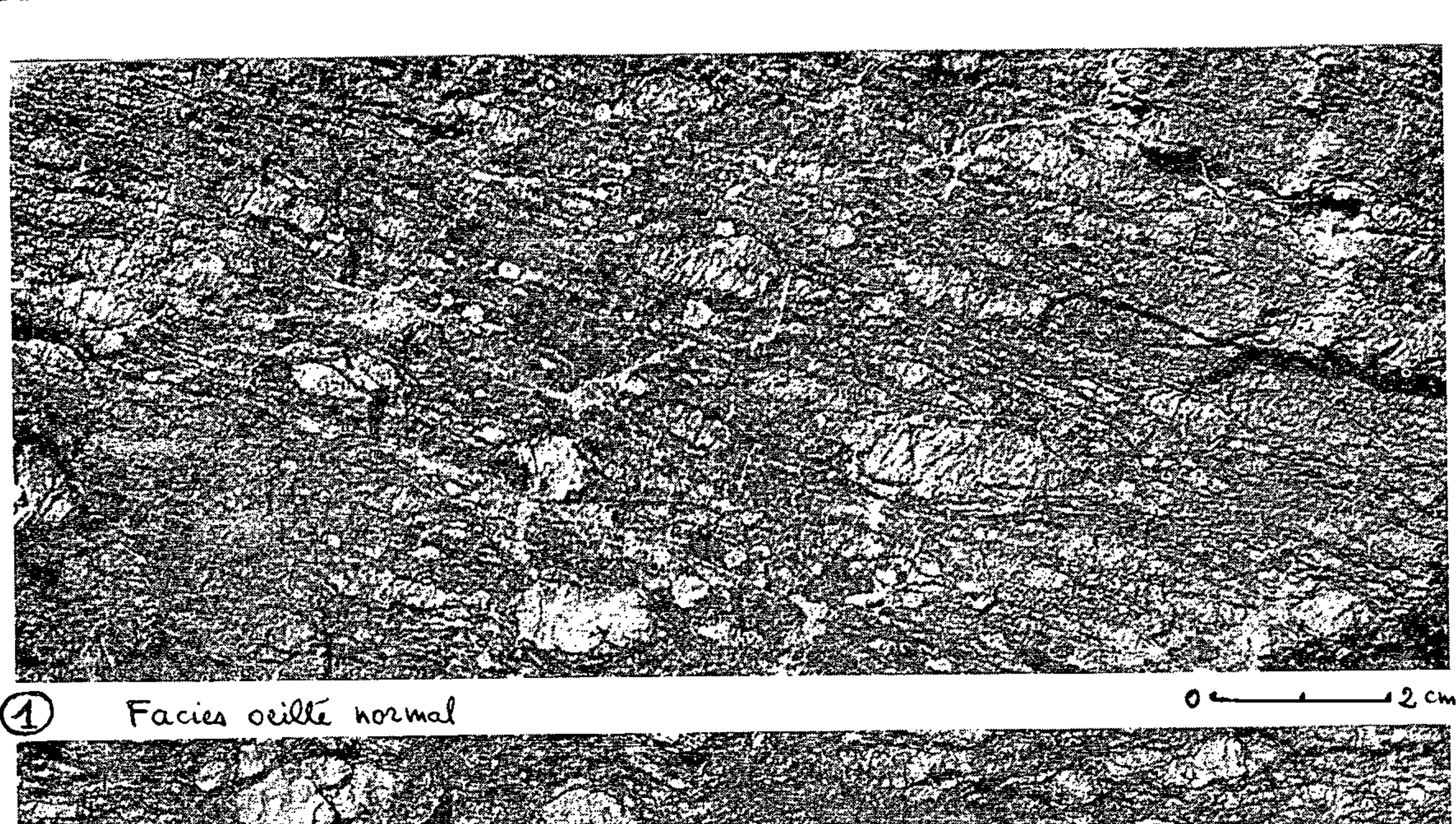
Ces yeux et galets sont toujours constitués par du microcline très intensément quadrillé par le jeu des macles. Les plus petits se présentent en ovoïdes souvent monocristallins, avec macle de Carlsbad, comme dans les porphyroïdes. Mais les plus gros sont constitués par un groupement de petits cristaux de microcline, serrés et juxtaposés comme le seraient les grains de quartz d'une quartzite équigranulaire. On y reconnaît parfois des débris d'oligoclase altéré. La pâte gneissique présente une alternance de lignes micacées et de lits quartzofeldspathiques constitués de quartz plus ou moins étiré et recristallisé et de débris d'oligoclase tordu et altéré, auxquels se surajoutent des cristaux de microcline très frais, analogue à celui des yeux et des galets, toujours intensément maclé. Ce microcline n'est jamais flexuré, bien que ses clivages soient parfois ouverts et ressoudés : sa recristallisation est soumise aux tensions symmétamorphes régionales, accusées tant par le maclage intense que par cette ouverture syncristalline des clivages. Il est donc bien secondaire par rapport au phénomène sédimentaire lui-même. Ce qui conduit à se demander si les galets polycristallins, sinon les « yeux » eux-mêmes, ne seraient pas d'anciens galets quartzitiques ou quartzofeldspathiques non microcliniques dont les grains ont été remplacés par le microcline au cours du métamorphisme. Ce problème rejoint celui, si discuté, de tous les poudingues transformés en gneiss œillés.

C'est donc de façon assez exceptionnelle, et du fait de leur disposition synclinale particulière en bordure septentrionale de l'axe de Moëlan-Lanvaux, entre l'anticlinal migmatitique de Cornouaille et l'axe migmatitique et granitique du cap Sizun, que les séries métamorphiques de la baie d'Audierne présentent, sous la forme des gneiss œillés de Languidou (en Plovan), un niveau de poudingues métamorphiques constituant un jalon entre ces niveaux détritiques au Nord et au Sud de la Cordillère ligérienne. Les relations de ces « métapoudingues » avec les séries métamorphiques environnantes se présentent ainsi : discordants sur les séries polymétamorphiques représentant le Briovérien inférieur, ils constituent la base d'une série monométamorphique attribuable au Briovérien supérieur et formant le cœur du synclinal (*fig.* B).

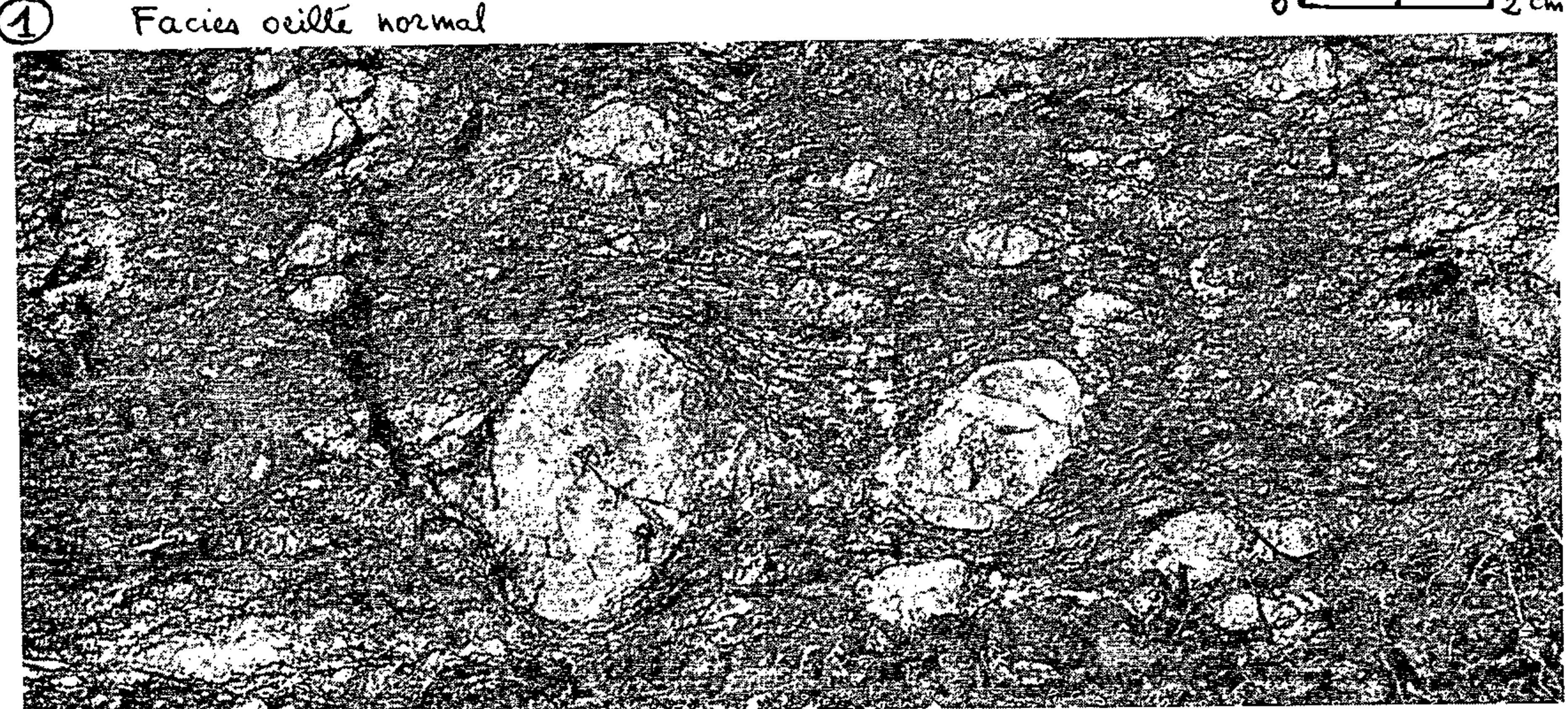
L'attribution d'un âge briovérien supérieur à cette ancienne série détritique formant la base des micaschistes monométamorphiques de la baie d'Audierne sur les faciès polymétamorphiques du Briovérien inférieur, se déduit grâce aux connaissances géologiques régionales.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

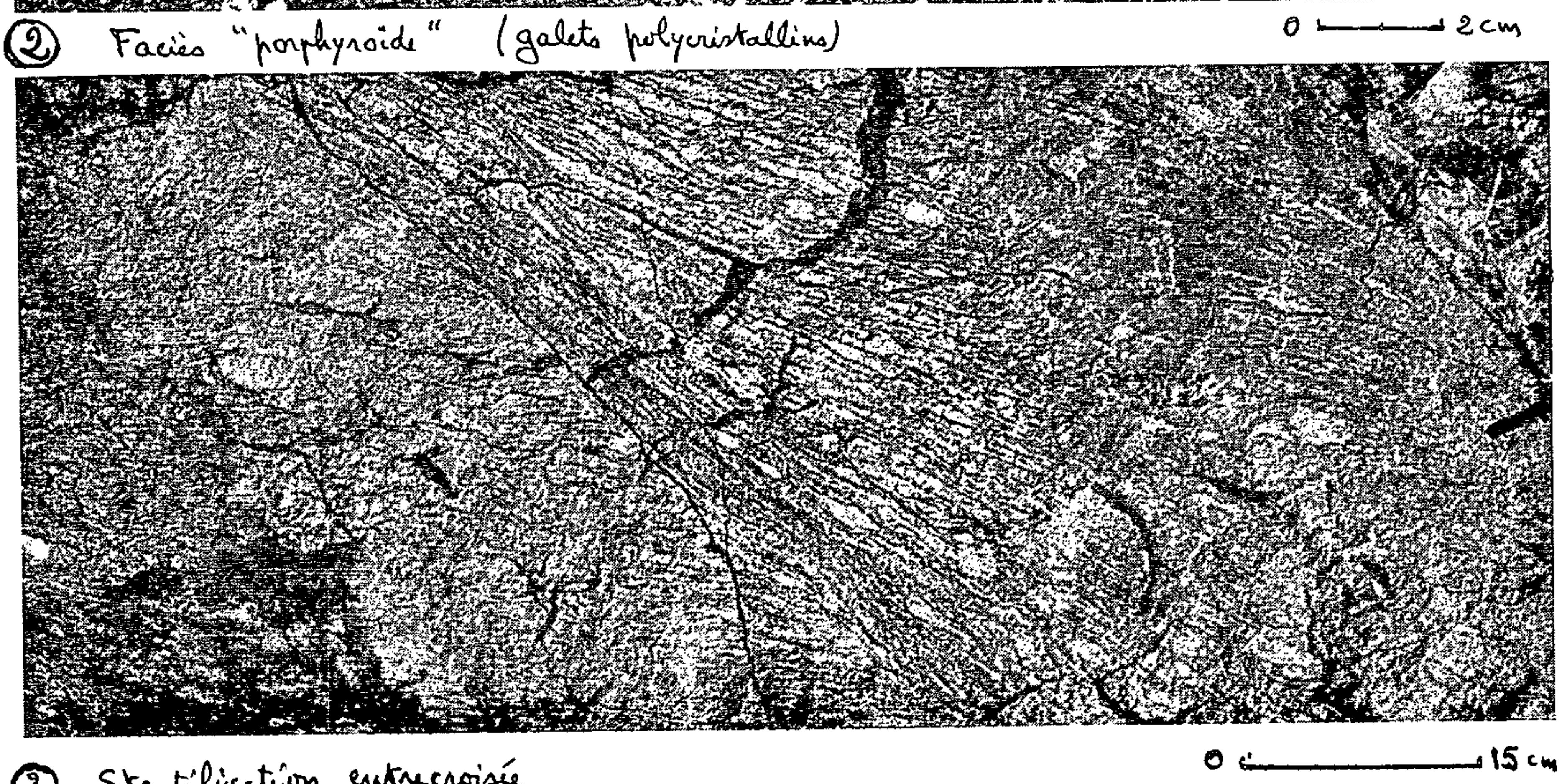
Jalon intermédiaire entre les faciès détritiques marquant la base du Briovérien supérieur de part et d'autre de la cordillère ligérienne (**A**), le gneiss œillé de Languidou (ξ^0) occupe la base d'une série micaschisteuse (ξ^1) discordante sur les serpentines (σ) prasinites (δ) et micaschistes albitiques (ξ^a) représentant le Briovérien inférieur au sein des schistes cristallins de la baie d'Audierne (**B**).



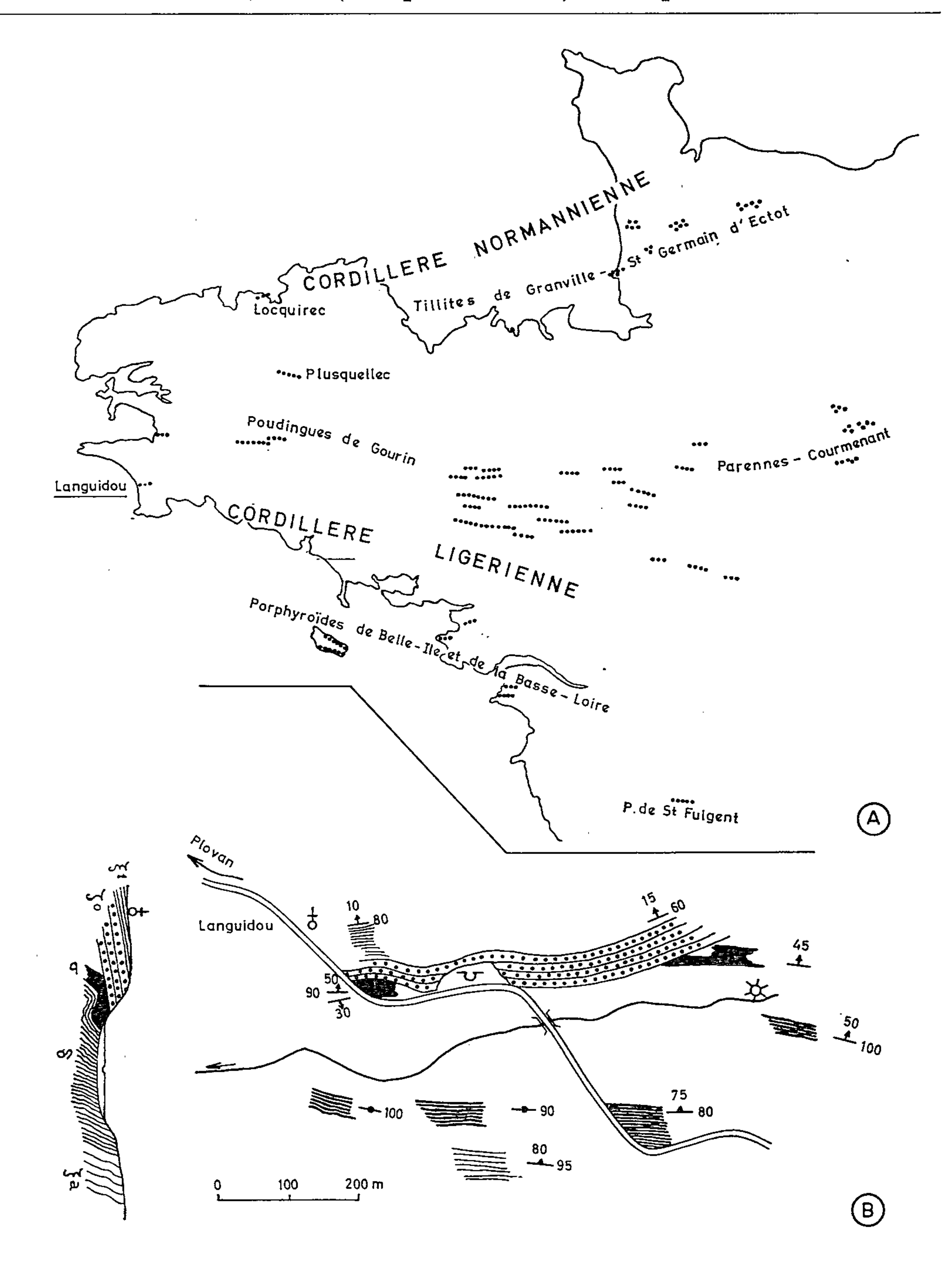
① Facies oeillé normal 0 — 2 cm



② Faciès "porphyroïde" (galets polycristallins) 0 — 2 cm



③ Stratification entrecroisée 0 — 15 cm



Les poudingues de base du Briovérien supérieur et le gneiss œillé de Languidou.

D'une part, en effet, les mouvements orogéniques cadomiens fondamentaux se situent à la fin du Briovérien moyen ou après le Briovérien supérieur, ce qui plarc de tels dépôts détritiques à la base du Briovérien supérieur ou au cours du Paléozoïque inférieur.

D'autre part, les caractères métamorphiques des séries situées au-dessous et au-dessus de ce niveau, se parallélisent bien avec ce qui résulte partout ailleurs en Bretagne méridionale de la succession des métamorphismes cadomien et hercynien : le premier n'atteint que le Briovérien inférieur et (plus ou moins haut) le Briovérien moyen, au moment de la surrection de la cordillère ligérienne; le second, par contre, reprend ces séries métamorphiques anciennes (faciès polymétamorphiques) en même temps que les sédiments qui les recouvrent (faciès monométamorphiques). Les faciès monométamorphisés discordants sur les faciès polymétamorphisés ne peuvent donc représenter là encore que le Briovérien supérieur ou un niveau transgressif du Paléozoïque inférieur.

La comparaison avec les dépôts caractéristiques de ces étages en Armorique rend le choix aisé et dénué de toute ambiguïté en faveur du Briovérien supérieur.

(*) Séance du 23 août 1965.

(1) J. Cogné, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, IV, 1962, p. 413-430; L. Dangeard, F. Doré, P. Juignet, *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dyn.*, 4, 1961, p. 251-261.

(2) A. Philippot et J. J. Chauvel, *Bull. Soc. Géol. Min. Bretagne*, nouv. série, 2, 1957, p. 15-34.

(3) M. J. Graindor, *Mém. Expl. Carte Géol. dét. France*, 1957, 211 pages; P. Juignet et M. J. Sainsaulieu, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 289-291.

(4) J. Cogné, *Mém. Expl. Carte Géol. dét. France*, 1960, (*Thèse*, Strasbourg, 1957); J. Cogné, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 7, II, 1960, p. 213-226; J. Cogné, *C. R. Sess. Extr.* in *Bull. Soc. Belge Géol. Paléont. Hydr.*, 1964, (sous presse).

(5) J. Cogné, *Comptes rendus*, 252, 1960, p. 2569.

(6) G. Mathieu, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 55, 1957, 253, 46 pages.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, 1, rue Blessig, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

VOLCANOLOGIE. — *Sur les gaz volcaniques du Stromboli (Iles Éoliennes).* Note de M. Marcel Chaigneau, présentée par M. René Fabre.

Résultats concernant la composition de gaz non contaminés prélevés au cratère du volcan. L'auteur établit une relation entre la teneur élevée en hydrogène et l'activité strombolienne.

Des recherches antérieures sur les gaz dégagés par le Stromboli ont révélé que la variation de la teneur de certains constituants (H_2O, CO_2, HCl) était étroitement liée au phénomène explosif qui caractérise l'activité « strombolienne » proprement dite [1]. Cette relation de cause à effet donne des renseignements très précieux sur le rôle de certains composés dans les manifestations explosives. Cependant, la composition élémentaire des gaz d'origine profonde de ce volcan n'a jamais donné lieu à un examen analytique précis, à l'exception d'une étude préliminaire que nous avons effectuée à partir d'échantillons prélevés en 1962 par H. Tazieff et F. Tonani. Ces premiers résultats ayant malheureusement révélé que les gaz avaient été grandement souillés par l'air atmosphérique, il nous a paru intéressant, lors d'une mission d'étude de ce volcan en juin 1964, de prélever à nouveau des gaz exempts de contamination en vue d'en déterminer leur composition, selon des méthodes précises utilisées en laboratoire.

Parmi les bouches en activité à cette époque, dans ce qu'il est convenu d'appeler le cratère, c'est la bouche n° 1 (Sud) qui a été choisie [2] parce qu'elle se trouvait dans des conditions de sécurité relativement acceptables et, surtout, parce qu'elle présentait des fumerolles à débit continu et uniforme, ce qui les faisait soupçonner comme étant à la fois indépendantes des phénomènes explosifs et directement alimentées par les gaz d'origine profonde. Leur température était de 201°C et celle du sol environnant de 92-95°C à 10 cm de profondeur. Les échantillons de gaz ont été recueillis dans des ampoules, garnies d'anhydride phosphorique, qui avaient été préalablement scellées sous un vide de l'ordre de 10^{-2} mm de mercure.

Au laboratoire, les analyses ont été faites selon la méthode habituelle. Cependant, une modification a été apportée au stade du transvasement qui consiste à extraire les gaz de l'ampoule pour les transporter sur la cuve à mercure où ont lieu les opérations fondamentales d'identification, de séparation et de dosage des principaux constituants. On doit, en effet, tenir compte de la présence éventuelle de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux concomitant qui sont incompatibles en présence de mercure. Pour cette raison, et selon des résultats de recherches antérieures [3], on introduit dans la canalisation qui relie l'ampoule à la trompe de Sprengel, une nacelle de silice contenant du phosphate d'argent anhydre. Celui-ci fixe l'acide chlorhydrique sous forme de chlorure d'argent sans être attaqué ni par l'anhydride sulfureux, ni par l'anhydride carbonique. A partir du

chlorure d'argent obtenu, on peut alors, en fin d'opération, évaluer l'acide chlorhydrique par rapport au volume du gaz extrait qui est ensuite analysé, et rétablir par simple calcul la composition de l'échantillon. Cependant, la réaction du phosphate d'argent n'est pas limitée à l'acide chlorhydrique, elle a lieu aussi avec les acides fluorhydrique et bromhydrique avec formation des halogénures d'argent correspondant. L'examen du contenu de la nacelle est donc susceptible de fournir des renseignements précis aussi bien pour l'identification de ces composés que pour leur dosage.

Les analyses ont été faites non seulement sur la cuve à mercure mais encore par spectrométrie de masse (Atlas-CH 4), ce qui a permis, entre autres, de confirmer l'absence d'hydrogène sulfuré et celle d'hydrogène phosphoré qu'on supposait, au siècle dernier, être le responsable des explosions de ce volcan, bien qu'il n'ait jamais été identifié ([3]).

Parmi les échantillons rapportés, nous n'avons retenu que les deux ampoules qui ne renfermaient pas d'oxygène, donc qu'on pouvait considérer comme n'ayant pas été polluées par l'air ambiant. Les résultats analytiques qui les concernent sont rapportés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Composition centésimale des gaz de fumerolles (bouche n° 1).

N°	HCl.	SO_2.	CO_2.	CO.	H_2.	CH_4.	N_2+g. r.	O_2.
I......	2,7	6,9	49,3	6,9	32,1	0,4	1,7	Néant
II.....	2,5	6,8	49,6	7,5	31,5	0,3	1,8	»

L'examen de ce tableau révèle une teneur particulièrement élevée en hydrogène et même en oxyde de carbone. En admettant que la limite inférieure d'inflammabilité de l'hydrogène dans l'air soit environ de 4 % et que l'effet inhibiteur de l'anhydride carbonique soit compensé par l'inflammabilité de l'oxyde de carbone, on doit considérer qu'un pourcentage d'hydrogène voisin de 32 % justifie hautement la nature chimique de l'activité strombolienne. Dès lors, les variations très importantes de la teneur en eau que H. Tazieff et F. Tonani ont observées dans les gaz d'explosion sont facilement explicables, d'autant plus que les maximums apparaissent postérieurement à l'explosion.

Cette étude a été complétée par celle des gaz occlus dans les laves projetées, le 7 juin 1964, par les bouches éruptives n°s 1 et 5. Nous pouvons même établir des comparaisons avec des laves de même origine que M. Cheminée avait récoltées en 1963. Les expériences ont montré que toutes ces roches ignées présentent un début de dégazage à 320-325°C et accusent une perte de poids qui n'est que de 0,16 à 0,18 % par chauffage jusqu'à 1000°C. Quant aux gaz extraits entre 20 et 1000°C, leurs compositions sont rassemblées dans le tableau II.

On remarque que le volume total de gaz occlus est très faible et qu'il est d'importance comparable à celui des laves de l'Etna que nous avons

TABLEAU II.

Origine.	Volume total (ml/g).	HCl.	SO_2.	CO_2.	CO.	H_2.	N_2 + g. r.
Bouche n° 1 (6-1964)......	0,172	20,2	3.6	48,2	21,9	4,4	1,7
» n° 1 (6-1964)......	0,170	18,0	3,8	49,7	22,1	4,7	1,7
» n° 1 (9-1963)......	0,182	18,4	4,1	48,8	23,5	3,7	1,5
» n° 1 (5-1963)......	0,179	31,6	2,3	36,6	24,0	4,2	1,3
» n° 3 (6-1964)......	0,198	15,2	3,3	41,7	35,7	2,2	1,9
» n° 3 (6-1964)......	0,200	13,0	3,0	46,2	33,4	2,6	1,8
» n° 3 (10-1963)......	0,196	23,1	3,1	46,1	23,1	3,4	1,2
» n° 3 (10-1963)......	0,292	14,7	2,9	44,1	34,3	2,3	1,7

recueillies dans des coulées de ce volcan en 1961, et qui étaient déjà en grande partie dégazées lors de l'effusion [5]. Il est vraisemblable que, là encore, ces laves subissent un dégazage partiel dans les cheminées et dans les bouches éruptives avant d'être projetées par les explosions. Ce fait est en accord avec le pourcentage élevé d'acide chlorhydrique qui serait retenu préférentiellement en raison de la nature du magma. D'autre part, elles renferment encore de l'hydrogène.

A ce propos, la question de savoir si cet hydrogène a une origine profonde ou s'il résulte d'une réaction entre l'eau et les constituants du magma nous a incité à refaire quelques expériences analogues à celles qui ont été décrites dans une Note précédente [6]. Les résultats qui figurent dans le tableau III ont été obtenus sur des échantillons de la bouche n° 1. Ils nous montrent que, là encore, l'hydrogène donne lieu à la formation d'eau, mais que la réaction inverse est pratiquement nulle, dans les conditions opératoires, c'est-à-dire à 1000° et sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

TABLEAU III.

Action de l'hydrogène.		Action de l'eau.	
H_2 absorbé (ml/g de roche).	H_2O formée (mg/100 g de roche).	H_2O en exp. (mg/100 g de roche).	H_2 obtenu (ml/g de roche).
1,862	149,6	287,2	0,007
1,915	153,9	311,6	0,012

En résumé : 1° On constate une proportion élevée d'acide chlorhydrique dans les gaz libres et occlus, ce qui est vraisemblablement en relation avec la position strictement marine du Stromboli.

2° Le résultat le plus important est la teneur élevée en hydrogène des gaz fumerolliens examinés car elle peut être considérée comme la cause principale sinon essentielle de l'activité strombolienne. Il s'agit donc d'une confirmation de l'hypothèse que nous avons exprimée au sujet de l'Etna à propos des manifestations comparables de son cratère Nord-Est en 1961 [7].

3° En tenant compte des expériences rapportées ci-dessus qui ont été faites à partir des laves, on peut attribuer à cet hydrogène une origine profonde. Des recherches dans ce domaine sont d'ailleurs poursuivies en opérant sous pression et les résultats obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure.

Enfin, il est important de remarquer que les gaz émis par le Stromboli offrent un grand intérêt puisque ce volcan est en activité ininterrompue depuis plusieurs siècles, ce qui écarte au maximum les risques de souillure des matériaux éjectés.

(1) H. TAZIEFF et F. TONANI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3985.
(2) La numérotation est faite selon A. RITTMANN, *Z. Volkanologie*, 14, 1931-1932, p. 47-77.
(3) M. CHAIGNEAU et Mme M. SANTARROMANA, *Mikrochimica Acta*, 1965 (sous presse).
(4) A. DE BYLANDT PALSTERCAMP, *Théorie des volcans*, Paris, II, 1835, p. 313.
(5) M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4060.
(6) M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 618.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Phytoplancton et productivité primaire dans une baie de Nossi-Bé (Madagascar).* Note de M. **Alain Sournia**, présentée par M. Théodore Monod.

Le phytoplancton d'une baie tropicale est étudié ici en relation avec les facteurs hydrologiques et sous les aspects suivants : composition taxonomique, pigments photosynthétiques et productivité primaire. Le cycle annuel est très accidenté, du fait de la proximité des côtes. L'intérêt est attiré sur les variations nycthémérales. Une comparaison est établie entre les mesures de productivité par l'oxygène et par le carbone 14.

De février 1963 à juillet 1964, une étude du phytoplancton et de la productivité primaire, en relation avec les facteurs hydrologiques, a été effectuée dans la baie d'Ambanoro, à Nossi-Bé. Ces recherches constituant les premières en date sur ce sujet et dans cette région, nous en donnons ici les résultats préliminaires.

Le climat annuel (latitude : 13° Sud) consiste essentiellement en l'alternance de deux saisons, l'une chaude et pluvieuse (été austral) d'octobre à avril, l'autre fraîche et sèche (hiver austral) de mai à septembre. L'hydrologie annuelle reproduit cette succession avec un certain décalage : eaux chaudes et dessalées de décembre à mai, eaux fraîches et à forte salinité de juin à novembre. Ces phénomènes sont représentés sur le diagramme T-S (*fig.* 1), qui montre aussi que températures et salinités n'évoluent pas simultanément dans le cours de l'année : ainsi, lors du passage de la saison sèche à la saison des pluies (décembre), la température atteint rapidement une valeur élevée alors que la salinité n'a encore que très peu diminué. A noter également sur ce diagramme l'instabilité des valeurs estivales en comparaison de l'homogénéité des valeurs hivernales. Enfin, l'écart thermique annuel des eaux n'excède pas 5°C, comme il est d'usage en milieu tropical, alors que le dessalement en saison des pluies peut dépasser la dilution de 10 % d'eau douce. Aussi peut-on sans doute attribuer à la pluviosité le rôle essentiel dans les variations annuelles du milieu, sans perdre de vue toutefois que deux ordres de phénomènes se trouvent juxtaposés : d'une part, modifications thermiques, d'autre part, modifications de salinité par apports d'eaux douces — et donc d'éléments nutritifs — d'origine atmosphérique.

Examinons maintenant le cycle annuel du phytoplancton sous ses divers aspects : composition taxonomique (prélèvements au filet, comptages par la méthode d'Utermöhl), pigments photosynthétiques (méthode de Richards et Thompson, formules de Parsons et Strickland), enfin, productivité primaire (méthode au carbone 14 de Steemann Nielsen).

Le microplancton végétal et le nanoplancton se distinguent nettement l'un de l'autre par leurs caractères biologiques et taxonomiques : le premier est essentiellement constitué de Diatomées, richement diversifié, et sujet

à d'importantes fluctuations annuelles allant de l'extinction quasi totale à de brusques floraisons de *Rhizosolenia alata* Brightw., *Guinardia flaccida* (Castr.) Per. et *Chætoceros* spp. La cyanophycée planctonique *Trichodesmium* donne lieu en saison des pluies à de véritables phénomènes d'« eaux rouges ». Le nanoplancton d'autre part, ainsi que l'ultraplancton, principalement composé de Péridiniens et divers Flagellés, montre plus de constance et, à défaut de microplancton, constitue à certaines époques de l'année l'essentiel de la biomasse phytoplanctonique.

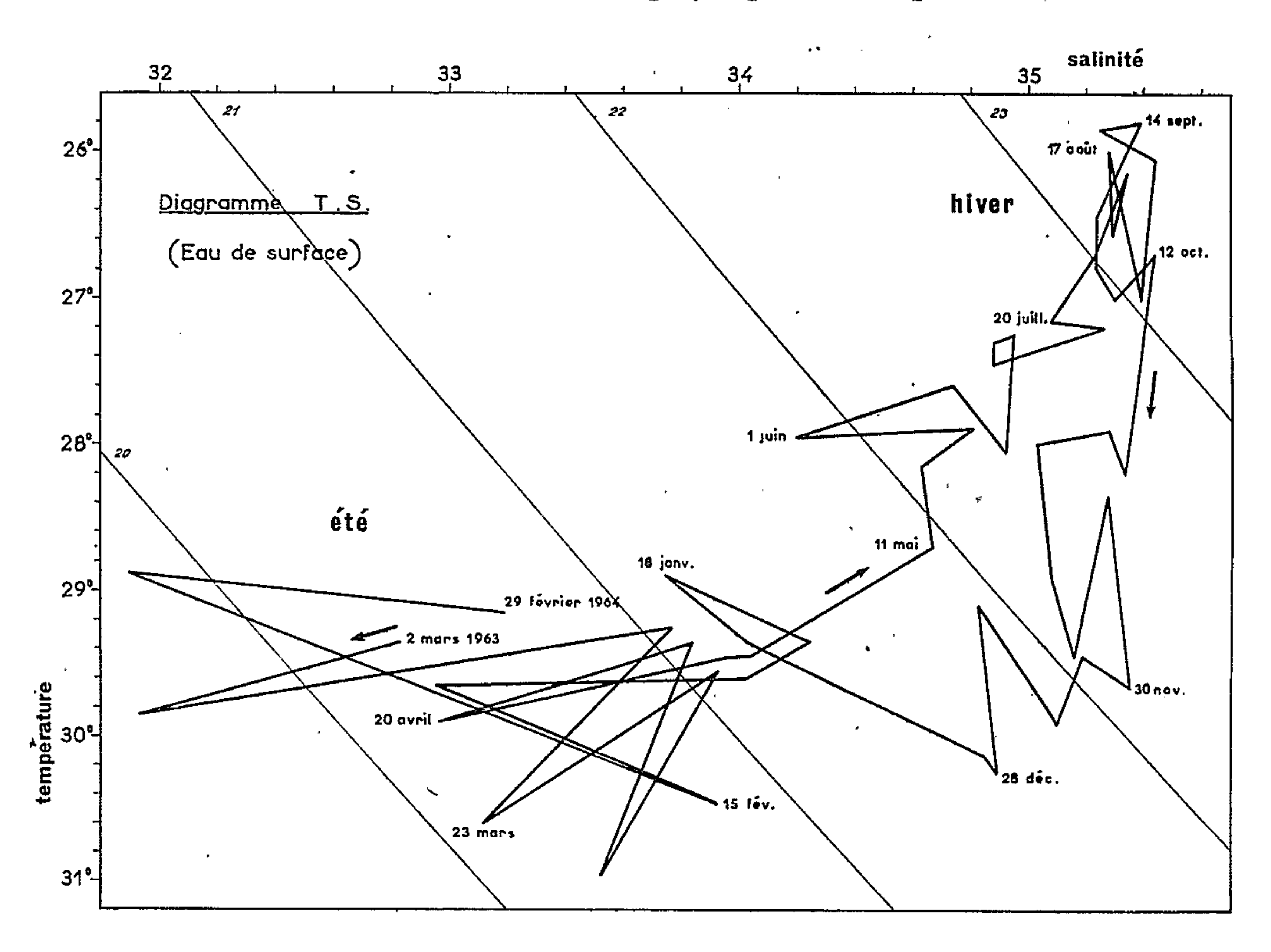


Fig. 1. — Variations annuelles de la température et de la salinité (mesures hebdomadaires). Chaque point représente la moyenne entre deux mesures effectuées le même jour, l'une à marée haute, l'autre à marée basse.

L'analyse des pigments chlorophylliens (*fig.* 2) révèle une alternance de deux saisons calquée sur le cycle hydrologique. De septembre à décembre, c'est-à-dire notablement décalée par rapport à l'hiver hydrologique, s'étend une période hivernale au cours de laquelle s'observent les valeurs annuelles minimales. La seconde période, également décalée par rapport à l'été hydrologique, va de janvier à août; les concentrations rencontrées sont plus élevées mais aussi plus irrégulières, ce dernier point étant à rapprocher de l'instabilité des salinités pendant cette partie de l'année. Les variations saisonnières de la productivité (*fig.* 2), quoique peu marquées, reproduisent cependant dans leurs grandes lignes celles des teneurs en pigments : la période hivernale est peu accentuée, mais les valeurs

annuelles maximales, comme pour les pigments, se situent entre janvier et août.

Production primaire et concentration en pigments montrent l'une et l'autre des valeurs moyennes élevées, relativement fortes pour une zone tropicale, mais justifiables par la situation tout à fait littorale du secteur étudié. La relation productivité / biomasse, telle que déterminée par le rapport : productivité *in situ* par unité de chlorophylle *a*, prend la valeur moyenne annuelle de 7,6 mg de carbone par heure et par milligramme de

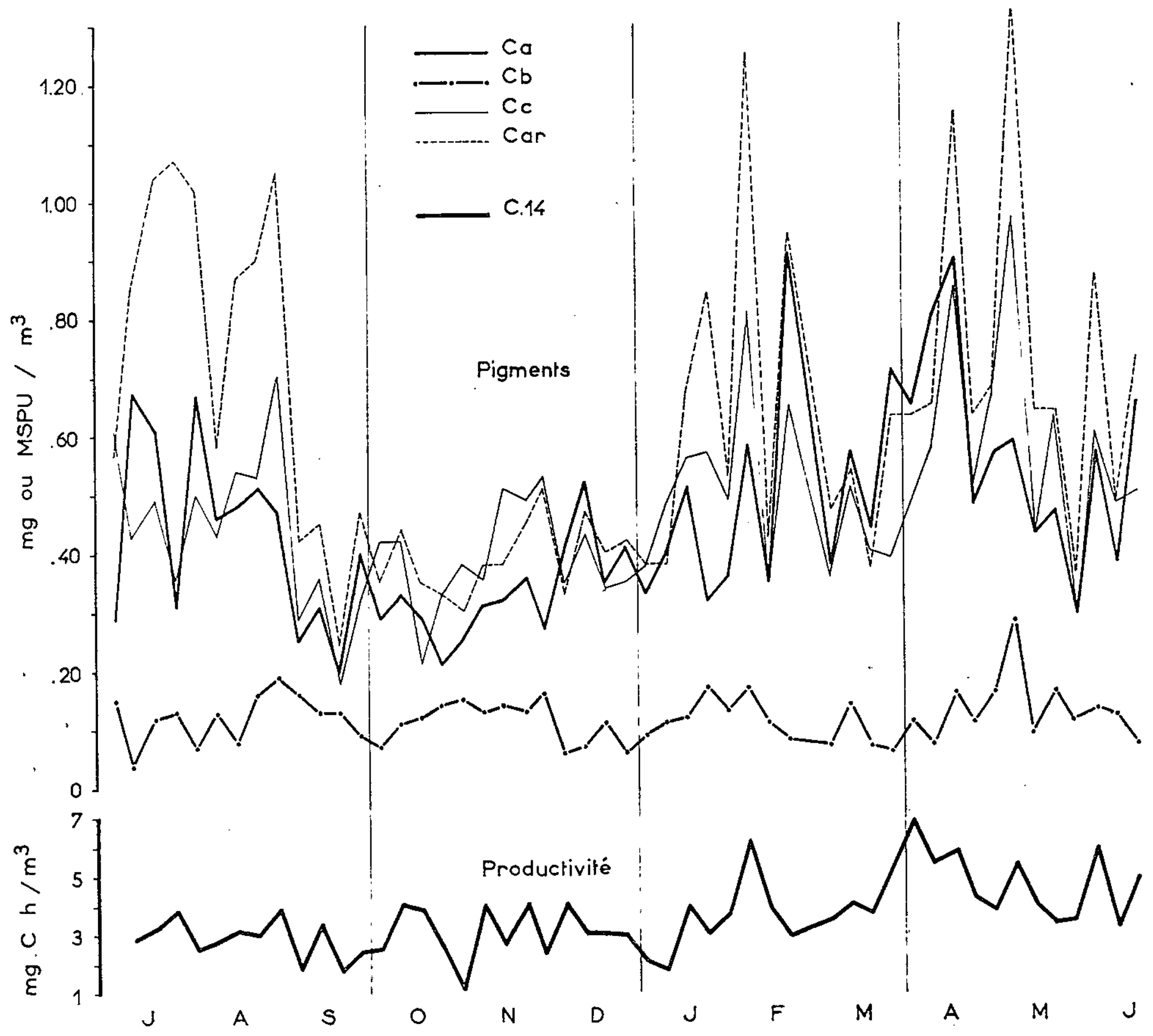


Fig. 2. — Variations annuelles des teneurs en pigments (chlorophylles *a*, *b* et *c*, caroténoïdes) et de la productivité nette apparente (mesures *in situ* entre 7 et 11 heures locales, à 1 m de profondeur).

chlorophylle *a*, taux comparable aux estimations des divers auteurs. Quant à la productivité globale annuelle, elle atteint d'après nos mesures 15 g de carbone par mètre cube et par an pour la couche superficielle.

Comme le montre la figure 2, le cycle annuel est accidenté d'importantes variations secondaires. En effet, le domaine littoral est étroitement soumis aux facteurs physiques tels que : pluies, marées et courants de marée, turbidité, etc., dont l'effet est ici ressenti plus rapidement et plus profon-

dément qu'en domaine pélagique. C'est dans le but d'évaluer l'importance de ces variations à court terme que nous avons effectué, tout au long du cycle annuel, plusieurs études du cycle nycthéméral, sous la forme de prélèvements à intervalles réguliers pendant 30 à 40 h. En voici les premières conclusions :

Dans sa composition taxonomique, le phytoplancton est soumis à une périodicité de 24 h apparemment liée au cycle de l'éclairement solaire; ainsi les Péridiniens nanoplanctoniques montrent-ils une multiplication intense en début de matinée. Une seconde périodicité, imposée par la marée, soit de 12 h environ, doit être invoquée concurremment à la première pour rendre compte des variations dans l'abondance des divers groupes systématiques.

L'intensité de l'activité photosynthétique n'est pas répartie de façon régulière de part et d'autre de la méridienne : en effet, la productivité est souvent plus élevée l'après-midi que le matin. D'autre part, la diminution relative de la photosynthèse survenant aux environs de midi dans les eaux superficielles n'a pu que dans quelques cas être mise en parallèle avec une plus faible densité du plancton de surface. Aussi s'agit-il généralement d'une inhibition sous un éclairement défavorable.

Au cours de ces cycles diurnes, nous avons simultanément mesuré la production primaire de deux façons : d'une part, par la méthode du carbone 14 (en subdivisant la journée solaire en quatre périodes d'exposition *in situ* de 3 h chacune), d'autre part par la mesure des variations du taux d'oxygène dissous *in situ* (celui-ci rapporté au pourcentage de saturation). Il est alors possible de comparer, pour une même journée, la quantité de carbone consommé et la quantité d'oxygène dégagé. Une corrélation satisfaisante a été trouvée entre les deux méthodes : si les deux quantités sont exprimées en molécules-gramme, on en déduit un quotient apparent de la photosynthèse généralement voisin de 2. Le quotient théorique est, comme on sait, égal à l'unité. Aussi conclut-on, sans préjuger des valeurs absolues, que l'estimation fournie par la méthode du carbone 14 est deux fois plus faible que celle obtenue par les mesures d'oxygène *in situ*.

(Laboratoire des Pêches Outre-Mer, Muséum National d'Histoire naturelle, 57, rue Cuvier, Parie, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Parallélisme entre le contenu hypophysaire en* FSH *et le contenu hypothalamique en* FSH-RF (FSH-*Releasing Factor*). Note (*) de Mlle **Margit A. Dávid**, MM. **Franco Fraschini** et **Luciano Martini**, présentée par M. Robert Courrier.

On a démontré que, chez la Ratte castrée et chez la Ratte castrée et traitée aux œstrogènes, il existe un parallélisme très net entre les variations du taux du principe hypothalamique FSH-libérateur (FSH-RF) et les modifications du taux de la FSH hypophysaire.

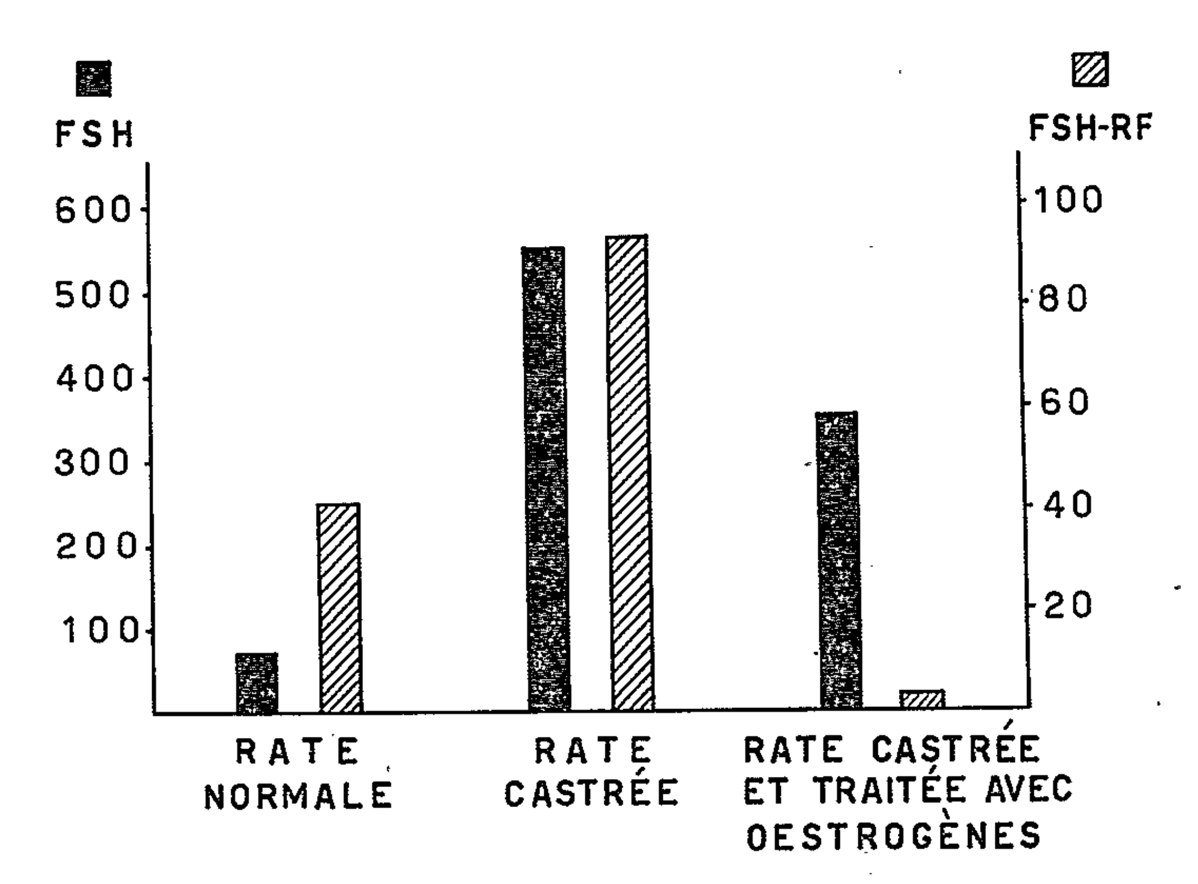
Il a été démontré récemment que l'hypothalamus, à côté des facteurs qui stimulent la libération de l'ACTH, de la TSH, et de l'hormone de croissance [Harris (1)], produit un facteur spécifique facilitant la sécrétion de FSH. Igarashi et Mc Cann (2) ont observé que les extraits hypothalamiques de Rat et de Bœuf font augmenter la teneur plasmatique en FSH chez des Rattes castrées et traitées avec des stéroïdes ovariens. Ces résultats ont été confirmés par Kuroshima (3) lequel, en accord avec des travaux parus simultanément de Mittler et Meites (4), a aussi observé que les extraits hypothalamiques de Brebis, de Bœuf et de Rat castré peuvent augmenter la sécrétion de FSH dans des cultures *in vitro* d'hypophyse de Rat. Igarashi, Nallar et McCann (5) sont parvenus à une purification partielle de ce facteur. Le nom de FSH-Releasing Factor (ou FSH-RF) a été proposé pour ce nouveau principe.

Pour pouvoir attribuer au nouveau facteur hypothalamique un rôle définitif dans les mécanismes qui contrôlent la production et la sécrétion de la FSH, il faudrait toutefois savoir si la synthèse et le stockage de ce facteur au niveau de l'hypothalamus se modifient selon les variations de la production et de la libération de l'hormone hypophysaire dont il doit stimuler la sécrétion. Il faudrait donc savoir si le facteur hypothalamique FSH-libérateur est produit en plus grande quantité lorsque l'hypophyse antérieure est stimulée et si au contraire, sa synthèse est inhibée lorsque l'hypophyse antérieure est au repos.

Nous rapportons ici des expériences préliminaires qui semblent démontrer chez la Ratte, une relation très nette entre le taux de l'activité FSH-libératrice au niveau hypothalamique, et le contenu en FSH au niveau hypophysaire. Nous avons étudié les quantités du principe FSH-libérateur présentes au niveau hypothalamique chez des animaux normaux et chez des animaux soumis à deux types de traitement qui influencent diversement la teneur hypophysaire en FSH; c'est-à-dire, la castration et le traitement avec les œstrogènes. Chez les mêmes animaux, on a pu évaluer aussi le contenu en FSH des hypophyses. L'évaluation de la teneur en principe FSH-libérateur a été effectuée d'après une méthode originale basée sur le fait que l'injection intracarotidienne d'extraits d'hypothalamus diminue

le taux de FSH au niveau de l'hypophyse chez des rats normaux et que la chute de FSH ainsi provoquée est proportionnelle à la dose d'hypothalamus, donc à la quantité du principe libérateur de FSH injectée [6].

Méthodes. — Des extraits acides d'hypothalamus provenant de femelles normales ou de femelles castrées (15 jours) ou de femelles castrées et traitées avec des œstrogènes (200 μg/100 g de benzoate d'œstradiol) pendant 7 jours ont été injectés par voie intracarotidienne chez des rats mâles pesant 200 g environ. Aux animaux mâles qui devaient servir à nous donner les valeurs de FSH hypophysaire de contrôle, on a administré des extraits de cortex cérébral provenant des mêmes rats dont on prélevait aussi l'hypothalamus.



FSH, quantité de FSH présente dans chaque hypophyse (μg/hypophyse) de rat donneur.
FSH-RF, activité FSH-libératrice présente dans 3/4 d'hypothalamus de rat donneur, mesurée d'après la déplétion du contenu hypophysaire en FSH (μg/hypophyse) provoquée, chez des rats mâles normaux, par injection intracarotidienne des extraits d'hypothalamus.

Les animaux traités avec les extraits hypothalamiques, ou avec les extraits de cortex cérébral, étaient guillotinés 20 mn après le traitement. Leur hypophyse était pesée, nettoyée, puis homogénéisée dans du sérum physiologique. Le contenu en FSH de ces extraits hypophysaires a été mesuré selon la méthode de Steelman et Pohley [7] modifiée par Parlow et Reichert [8].

Résultats. — On a confirmé tout d'abord à l'aide de cette nouvelle méthode *in vivo* que l'hypothalamus de la ratte contient un facteur qui libère la FSH. En effet, 20 mn à peine après l'injection intracarotidienne d'une fraction (3/4) d'hypothalamus de ratte normale, on obtient, au niveau hypophysaire, une chute très significative de la FSH stockée. Chez les animaux traités avec les extraits d'hypothalamus, la chute de la FSH est directement proportionnelle à la dose d'hypothalamus administrée.

Les extraits d'hypothalamus d'animaux castrés depuis 15 jours ont une activité FSH-libératrice beaucoup plus élevée que celle des animaux normaux. Cela est clairement démontré par le fait que l'administration de la même quantité d'hypothalamus entraîne une réduction du contenu hypophysaire de FSH plus marquée que celle obtenue avec la même dose d'hypothalamus de ratte normale. L'étude de la capacité de libération de l'hypothalamus d'animaux castrés et traités avec les œstrogènes a démontré que l'œstradiol peut réduire très nettement le contenu en FSH-RF : l'hypothalamus de ces animaux ne contient pratiquement plus de facteur FSH-libérateur (*fig.* 1). Le dosage de la FSH au niveau hypophysaire chez les animaux normaux, ou castrés, ou castrés puis traités aux œstrogènes, est aussi indiqué dans la figure 1. On a observé comme toujours que la castration entraîne une augmentation très nette du contenu en FSH [Parlow (9)]; le traitement aux œstrogènes entraîne, au contraire, une diminution très sensible du contenu hypophysaire en FSH.

En conclusion, nos expériences viennent de démontrer qu'il existe un parallélisme très net entre les variations du taux du principe hypothalamique FSH-libérateur et les modifications du taux de la FSH hypophysaire. Ceci porte à croire que le nouveau principe hypothalamique mis en évidence par les études de Igarashi, de Kuroshima, de Mittler, etc. et par les nôtres, pourrait jouer un rôle physiologique dans les mécanismes qui contrôlent la sécrétion de la FSH.

Les résultats obtenus avec les œstrogènes semblent confirmer, à l'aide d'une méthode entièrement différente, les observations faites avec la méthode de l'implantation intracérébrale des différents stéroïdes : c'est-à-dire que l'effet inhibiteur des œstrogènes sur la sécrétion de la FSH chez la Ratte s'effectue d'une façon indirecte; à travers une inhibition nerveuse qui aboutit à une réduction de la synthèse du principe libérateur-FSH hypothalamique.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) G. W. Harris, *Metabolism*, 13, 1964, p. 1171.
(2) M. Igarashi et S. M. McCann, *Endocrinology*, 74, 1964, p. 466.
(3) A. Kuroshima, Y. Yshida, C. Y. Bowers et A. V. Schally, *Programme du 46e Congrès de la Société Americaine d'Endocrinologie*, 1964, p. 110.
(4) J. C. Mittler et J. Meites, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 117, 1964, p. 309.
(5) M. Igarashi, R. Nallar et S. M. McCann, *Endocrinology*, 75, 1964, p. 901.
(6) M. A. Dávid, F. Fraschini et L. Martini, *Experientia*, 1965 (sous presse).
(7) S. L. Steelman et F. M. Pohley, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.
(8) A. F. Parlow et L. E. Reichert, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 740.
(9) A. F. Parlow, *Endocrinology*, 74, 1964, p. 489.

(*Laboratoire de Pharmacologie, Université de Milan, Italie.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Isolement de la 3β, 11β, 21-trihydroxy-5α-pregnane-20-one (3β-allo-tétrahydrocorticostérone) dans l'urine de Lapin.* Note (*) de MM. **Jorge R. Pasqualini** et **Paul Di Costanzo**, présentée par M. Robert Courrier.

Après administration intraveineuse de 1.2 ^{3}H-corticostérone au Lapin, on isole des urines un stéroïde radioactif présentant dans quatre systèmes, et dans deux systèmes après acétylation, la même migration que la 3β, 11β, 21-trihydroxy-5α-pregnane-20-one de synthèse. Ce métabolite de la corticostérone est trouvé en majeure partie dans la fraction ester-sulfate.

Le Cobaye sécrète principalement du cortisol (11β, 17α, 21-trihydroxy-pregn-4-ène 3.20-dione), le Lapin de la corticostérone (11β, 21-dihydroxy pregn-4-ène 3.20-dione) et le Rat de la corticostérone et de la 18-hydroxy-cortexone (18.21-dihydroxy pregn-4-ène 3.20-dione). Chez le Rat, l'élimination de la corticostérone se fait en majeure partie par les fèces; par contre, chez le Lapin la corticostérone et ses métabolites sont excrétés par voie urinaire.

Dans ce travail nous présentons l'isolement d'un nouveau métabolite de la corticostérone dans les urines de Lapin après administration de cette hormone.

Matériel et méthodes. — 146 μCi de 1.2 ^{3}H-corticostérone (activité spécifique : 3 μCi/μg) ont été mélangés avec 60 mg de corticostérone (11 β, 21-dihydroxy pregn-4-ène 20-one) et dissous dans une solution d'éthanol-chlorure de sodium 9 ‰ p/v 1 : 8 v/v. Un cinquième de cette solution a été injecté à chacun de cinq lapins dans la veine marginale de l'oreille. Les urines de 24 h sont recueillies et mélangées. Les stéroïdes libres sont extraits par le dichlorométhane et les stéroïdes conjugués sont séparés sur colonne d'alumine en ester-sulfates et glucosiduronates [(1), (2)].

La fraction ester-sulfate est hydrolysée par solvolyse ou par la sulfatase du suc digestif d'*Helix pomatia* et les glucosiduronates par la β-glucuronidase.

Isolement du 3β, 11β, 21-trihydroxy-5α-pregnane 20-one. — Les fractions libres et celles libérées des ester-sulfates et des glucosiduronates sont chromatographiées sur papier dans le système chloroforme/formamide. La zone correspondant à la migration de la tétrahydrocorticostérone (3α, 11β, 21-tri-hydroxy-5β-pregnane-20-one) de synthèse est éluée et chromatographiée successivement dans les systèmes benzène/formamide, toluène/propanediol et isooctane/toluène/méthanol/eau (4/1/3/2 v/v). Dans les trois derniers systèmes on obtient une bande de radioactivité plus polaire que la tétrahydrocorticostérone et correspondant à la migration chromatographique de la 3β-allo-tétrahydrocorticostérone de synthèse.

Le stéroïde obtenu donne une réaction positive au bleu de tétrazolium, ne présente pas d'absorption à 254 mμ ni de fluorescence en milieu alcalin et il ne donne pas une réaction positive de Porter et Silber caractéristique de la fonction 17α, 21-dihydroxy-20-cétonique. L'ensemble des migrations chromatographiques à l'état libre, acétylé ou du produit d'oxydation de l'acétate est indiqué sur le tableau I.

TABLEAU I.

Migration chromatographique du stéroïde isolé des urines du Lapin, comparativement aux stéroïdes de synthèse.

Stéroïdes.	Systèmes chromatographiques. Chlor/form R_B (*).	Benz/form R_B.	Tol/prop R_B.	Iso : tol méth : eau R_B.	Lig/prop $R_{DOC\cdot A}$ (**).	Iso : méth : eau $R_{THB.DiA}$ (***).
3α, 11β, 21-trihydroxy-5β-pregnan-20-one (THB)	0,64	0,56	0,30	0,68	–	–
3α, 11β, 21-trihydroxy-5α-pregnan-20-one (Allo-THB)	0,70	–	0,48	–	–	–
3β, 11β, 21-trihydroxy-5α-pregnan-20-one (3β-Allo-THB)	0,64	0,44	0,23	0,59	–	–
Stéroïde isolé	0,64	0,43	0,23	0,58	–	–
Corticostérone	1	1	1	1	–	–
3.21-diacétate de THB	–	–	–	–	0,65	1
3.21-diacétate de 3β-allo-THB	–	–	–	–	0,65	0,97
Acétate du stéroïde isolé	–	–	–	–	0,65	0,98
3.21-diacétate de THA	–	–	–	–	1,20	1,20
Produit d'oxydation de l'acétate du stéroïde isolé	–	–	–	–	1,20	1,22
Acétate de cortexone	–	–	–	–	1	–

(*) R_B, migration chromatographique en relation avec celle de la corticostérone.

(**) $R_{DOC\cdot A}$, migration chromatographique en relation avec celle du 21-acétate de la cortexone.

(***) $R_{THB.DiA}$, migration chromatographique en relation avec celle du 3.21-diacétate de la tétrahydrocorticostérone.

L'activité spécifique du stéroïde obtenu en utilisant une microréaction au bleu de tétrazolium est de 1850 c/mn.μg et la radioactivité est mesurée dans un scintillateur liquide (modèle Packard 3002). L'efficacité est pour le tritium de 33 %.

Dans la fraction libre on trouve 360 μg de 3β-allo-tétrahydrocorticostérone (0,6 % de la dose administrée) et dans la fraction ester-sulfate 1800 μg (3 % de la dose administrée). Le stéroïde étudié n'a pas été trouvé dans la fraction glucosiduronate.

DISCUSSION. — L'activité spécifique de 1850 c/mn.μg du stéroïde isolé est du même ordre que celle administrée ce qui prouve que le stéroïde isolé est un métabolite de la 1.2 ^{3}H-corticostérone administrée. La formation du bleu de formazan montre la présence de la chaîne latérale α-cétolique. La migration chromatographique, avant ou après acétylation prouve que le stéroïde isolé est identifié comme étant le 3β, 11β, 21-trihydroxy

5α-pregnane 20-one. Il est intéressant de remarquer que ce stéroïde est trouvé en majeure partie dans la fraction ester-sulfate et également dans les urines de base des lapins (recherche non publiée). La 3β-allo-tétrahydrocorticostérone avait été aussi obtenue *in vitro* par transformation directe du 21-sulfate-^{35}S de corticostérone-^{3}H par incubation de coupes de tissu hépatique de Rat (3).

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) O. Crépy, M. F. Jayle et F. Meslin, *Acta Endocrin.*, 24, 1957, p. 233.

(2) J. R. Pasqualini et M. F. Jayle, *J. Clin. Invest.*, 41, 1962, p. 981.

(3) J. R. Pasqualini et J. Faggett, *J. Endocrin.*, 31, 1964, p. 85.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Modèle mécanique de fuseau neuromusculaire dé-efferenté : terminaisons primaires et secondaires* [1]. Note [*] de M. **Denis Angers**, transmise par M. Alfred Fessard.

On rend compte de la fonction de transfert du fuseau neuromusculaire dé-efférenté (muscle tenuissimus du Chat, terminaisons sensitives primaires et secondaires) en attribuant différentes propriétés viscoélastiques aux diverses structures fusoriales.

1. Modèle de fuseau neuromusculaire. — Dans le type de fuseau considéré, il est admis : *a.* qu'il existe deux types de fibre musculaire : fibre à sac et fibre à chaîne; *b.* que la terminaison primaire a pour support les zones équatoriales des deux types de fibres et que la terminaison secondaire repose uniquement sur les parties polaires des fibres à chaîne. Chacune des parties d'une fibre est représentée par un modèle élastique et visqueux à constantes localisées. On fait les hypothèses suivantes : *a.* les forces d'inertie (masses) sont négligeables; *b.* la présence des terminaisons sensitives ne modifie pas les propriétés de leur support; *c.* les frictions du fuseau avec le milieu adjacent sont négligeables; *d.* le mouvement transmis au fuseau est proportionnel au mouvement du muscle; *e.* la fréquence des impulsions générées dans le transducteur est proportionnelle à son élongation.

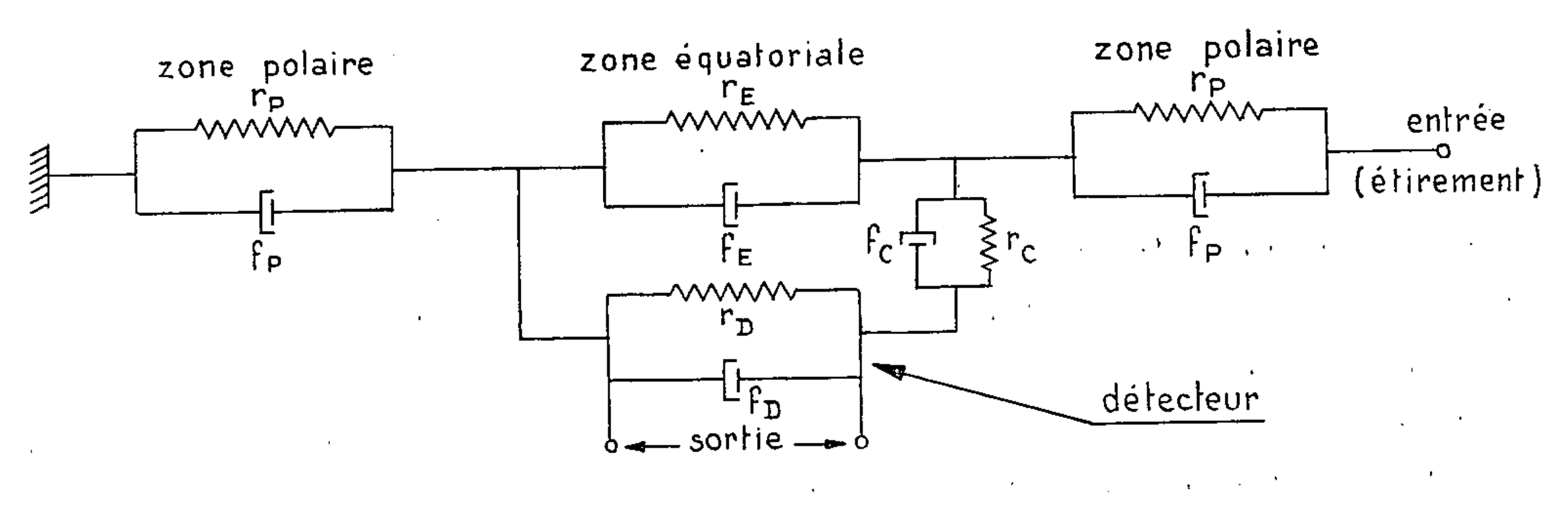


Fig. 1.

Le modèle d'une fibre à sac est donné par la figure 1.

2. Analyse des courbes expérimentales. — Les courbes qui ont servi de base à ce travail nous ont été fournies par le Professeur Y. Laporte de la Faculté de Médecine de Toulouse. Elles représentent la fréquence instantanée des influx dans les terminaisons primaires et secondaires affectant un même fuseau.

a. Terminaisons primaires. — La réponse des terminaisons primaires (*fig.* 3 *a*) soumises à un étirement (*fig.* 2 *a*) semble comporter deux parties :

a. une bouffée initiale à constante de temps inférieure à 10 ms; *b.* une partie plus lente stabilisée. Cette réponse peut être interprétée comme résultant de la somme de deux sources d'influx dont l'une proviendrait des ramifications terminales annexées aux fibres à sac (*fig.* 2 *b*) et l'autre des ramifications terminales des fibres à chaîne (*fig.* 2 *c*). La fonction de transfert de la fibre est alors [S(*p*), sortie primaire à sac; E(*p*), étirement] :

$$\frac{S(p)}{E(p)} = H_{PR}(p) = \frac{r_{P_1}}{r_{P_1}+2r_{E_1}} \frac{1+\frac{f_{P_1}}{r_{P_1}}}{1+\left(\frac{f_{P_1}+2f_{E_1}}{r_{P_1}+2r_{E_1}}\right)p} \frac{r_{C_1}}{r_{C_1}+r_{D_1}} \frac{1+\frac{f_{E_1}}{r_{P_1}}p}{1+\left(\frac{f_{C_1}+f_{D_1}}{r_{P_1}+r_{D_1}}\right)p} K_1.$$

La simulation d'une telle fonction de transfert sur machine analogique (ANALAC 110) a donné en valeurs numériques :

$$H_{PR}(p) = 0{,}02\,\frac{1+0{,}213\,p}{1+0{,}0041\,p}\,0{,}0145\,\frac{1+0{,}2\,p}{1+0{,}0029\,p}\,12{,}2.10^3.$$

La fonction de transfert de la fibre à chaîne est qualitativement identique, toutefois la viscosité de la zone équatoriale f_{E_2} possède une caractéristique non linéaire (*fig.* 2 *d*) :

$$H_{PL}(p) = 0{,}05\,\frac{1+0{,}082\,p}{1+(0{,}0043+0{,}1\,f_{E_2})\,p}\,0{,}011\,\frac{1+0{,}28\,p}{1+0{,}034\,p}\,232.10^3$$

(r_{P_2} pris comme référence = 1).

b. Terminaisons secondaires. — Pour un même étirement la réponse des terminaisons secondaires (*fig.* 3 *b*) paraît être en retard de phase au début de l'étirement et passer graduellement en avance (discontinuité de la dérivée lorsque la vitesse s'annule). Sa fonction de transfert, compatible mécaniquement avec celle des primaires à chaîne est

$$H_S(p) = \frac{r_{E_2}}{r_{P_2}+2r_{E_2}} \frac{1+\frac{f_{E_2}}{r_{E_2}}p}{1\left(\frac{f_{P_2}+2f_{E_2}}{r_{P_2}+2r_{E_2}}\right)p} \frac{r_{C_3}}{r_{C_3}+r_{D_3}} \frac{1+\frac{f_{C_3}}{r_{C_3}}p}{1+\left(\frac{f_{C_3}+f_{D_3}}{r_{C_3}+r_{D_3}}\right)p} K_3,$$

soit numériquement :

$$H_S(p) = 0{,}475\,\frac{1+f_{F_2}p}{1+(0{,}0043+0{,}1\,f_{F_2})\,p}\,0{,}218\,\frac{1+0{,}1414\,p}{1+(0{,}028+0{,}21\,f_{D_3})\,p}\,124.$$

L'effet de la non-linéarité de f_{E_2} n'est pas ressenti ici à cause de sa présence au numérateur et dénominateur et de l'ordre de grandeur des gains. Par contre, l'étirement important des parties polaires impose une non-linéarité affectant la viscosité de l'organe détecteur (*fig.* 2 *e*).

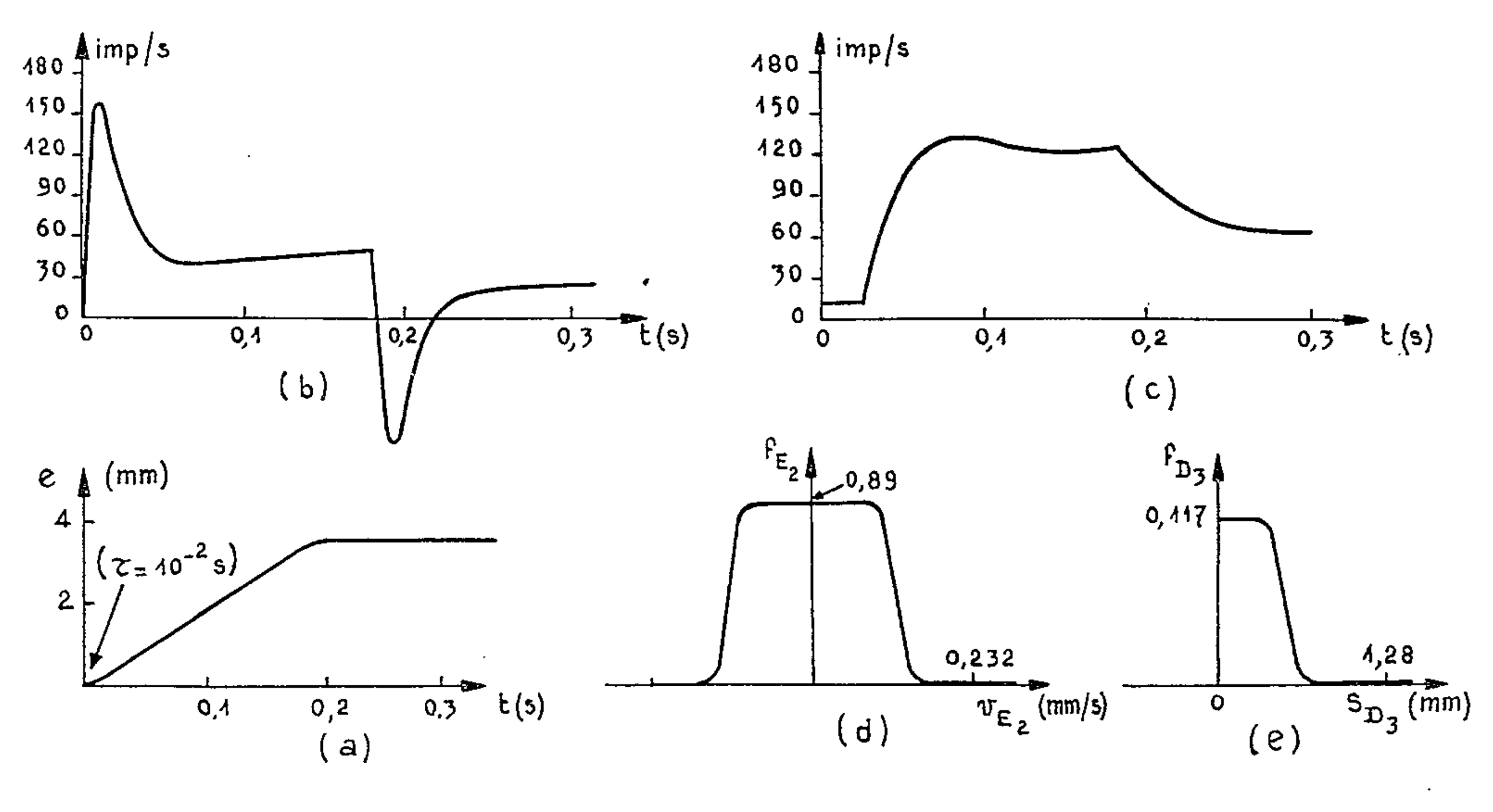


Fig. 2.

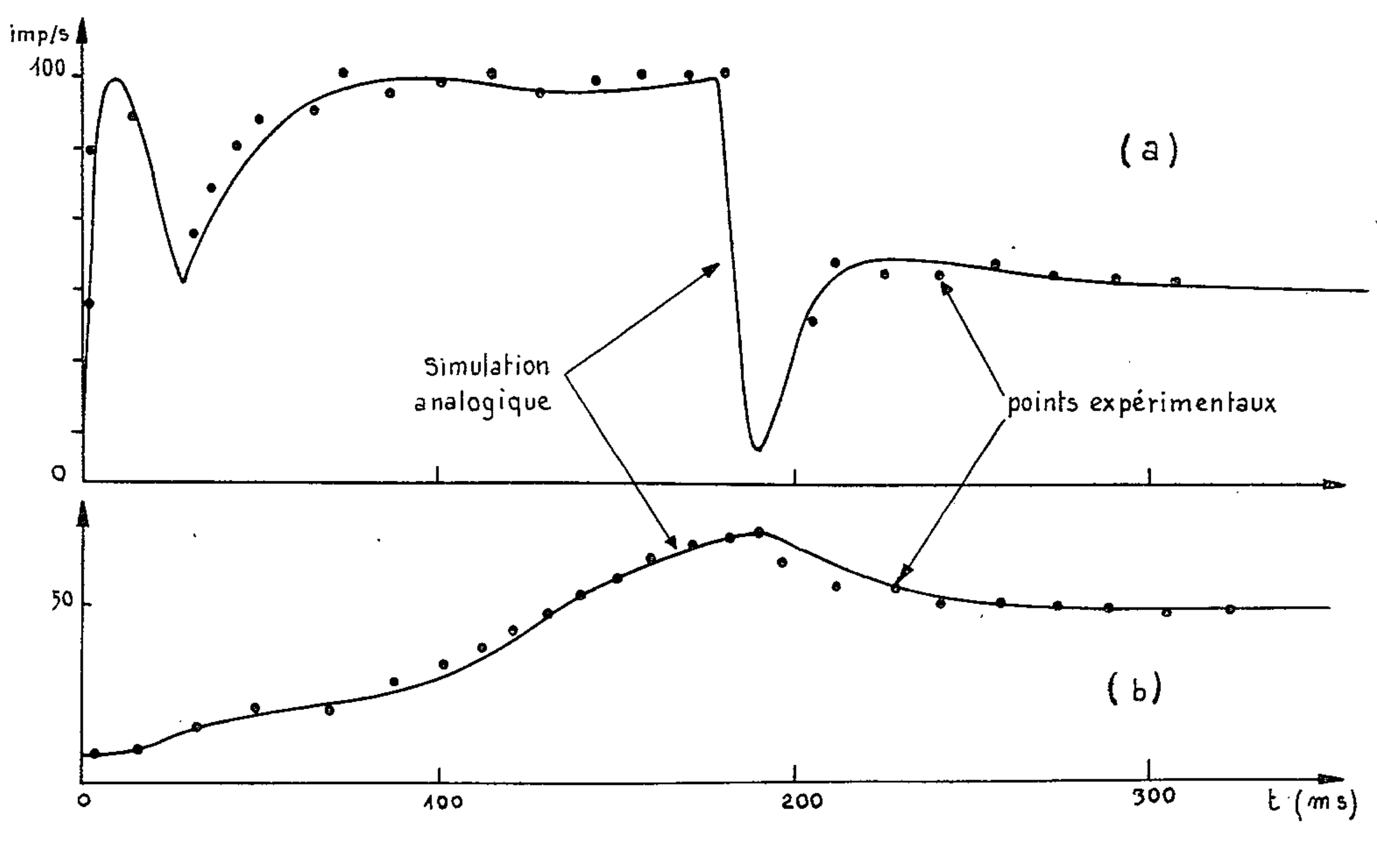


Fig. 3.

3. Conclusion. — *a*. Les propriétés viscoélastiques du fuseau permettent de rendre compte quantitativement de son fonctionnement (*fig.* 3*a* et 3*b*);

b. Les raideurs des zones équatoriales sont plus fortes que celles des zones polaires, les constantes de temps des zones polaires étant plus grandes que celles des zones équatoriales.

c. Les organes de détection dans les trois cas sont des réseaux à avance de phase.

d. Un modèle purement mécanique suffit mais n'exclut pas l'introduction de phénomènes électrochimiques au niveau de l'organe de détection, dont la fonction de transfert proposée peut rendre compte.

Les effets mécaniques de la contraction des fibres musculaires intrafusales seront étudiés ultérieurement grâce à ce modèle.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) Études effectuées dans le cadre du contrat C. P. E./D. R. M. E. nº 381-64.

(*Centre d'Études et de Recherches en Automatisme,*
C. E. R. A., 32, *boulevard Victor, Paris,* 15e.)

CHIMIE PHARMACEUTIQUE. — *Un nouvel agent anti-inflammatoire de structure non stéroïdique : l'acide p-butoxyphénylacéthydroxamique.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Georges Lambelin**, **Constant Lepoivre**, **Claude Gillet**, **Marcel Gautier** et **Jacques Thiriaux**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'acide *p*-butoxyphénylacéthydroxamique, dont on décrit la synthèse, est une substance anti-inflammatoire légèrement moins active que la phénylbutazone mais beaucoup plus puissante que l'aspirine; son pouvoir analgésique est considérablement plus élevé que ceux des analgésiques non morphiniques usuels. Certaines des relations entre structure et activité biologique dans cette nouvelle série ont été établies.

Les inconvénients de la corticothérapie dans les maladies ostéo-articulaires ont suscité, au cours de ces dernières années, un renouveau d'intérêt pour les substances anti-inflammatoires n'appartenant pas à la famille des stéroïdes, et pas non plus à celle du pyrazole dont certains dérivés (phénylbutazone) sont soupçonnés d'être leucémogènes chez l'Homme ([1]). Ces recherches ont abouti récemment à la découverte de l'indométhacine ([2]) et des acides N-arylanthraniliques halogénés ([3]). Dans cette Note, nous signalons une nouvelle famille de substances fortement anti-inflammatoires et analgésiques : l'*acide p-butoxyphénylacéthydroxamique* (I) et certains de ses dérivés tels que l'*acide butoxy-4 méthyl-3 phénylacéthydroxamique* (II).

La synthèse des acides (I) et (II) s'effectue au mieux selon le schéma suivant :

$$\text{Bu—O—}C_6H_2(R)(R')\text{—CO—}CH_3 \rightarrow \text{Bu—O—}C_6H_2(R)(R')\text{—}CH_2\text{—}CO_2H$$

$$\rightarrow \text{Bu—O—}C_6H_2(R)(R')\text{—}CH_2\text{—}CO_2C_2H_5 \rightarrow \text{Bu—O—}C_6H_2(R)(R')\text{—}CH_2\text{—}C(=O)\text{—NH—OH}$$

(I) $R = R' = H$
(II) $R = CH_3$, $R' = H$
(III) $R = R' = CH_3$

$$\text{Bu—S—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}C(=O)\text{—NH—OH} \quad \text{(IV)}$$

Dans le cas de l'acide (I), on part de la *p-butoxyacétophénone* (192 g) dont un mélange avec la morpholine (130 g) et le soufre (42 g) est chauffé 14 h au reflux; on verse dans l'eau, et le morpholide cristallisé obtenu est saponifié par la soude alcoolique, ce qui donne un rendement de 70 % en *acide p-butoxyphénylacétique* (F 86°, de l'hexane). On estérifie cet acide (50 g) en solution dans l'éthanol (90 ml) par distillation azéo-

tropique avec du benzène (135 ml) et de l'acide sulfurique (1 ml) avec une colonne Hempel, ce qui donne du *p-butoxyphénylacétate d'éthyle* (huile incolore, $É_8$ 185-186°) avec 85 % de rendement. La réaction de l'hydroxylamine sur cet ester, effectuée selon une méthode déjà décrite (4), fournit, avec 78 % de rendement, l'*acide p-butoxyphénylacéthydroxamique*, qui cristallise de l'acétone en aiguilles incolores, F 155°. En partant de la *butoxy-4 méthyl-3 acétophénone*, on obtient de façon analogue, successivement l'*acide butoxy-4 méthyl-3 phénylacétique* (aiguilles F 148°, de

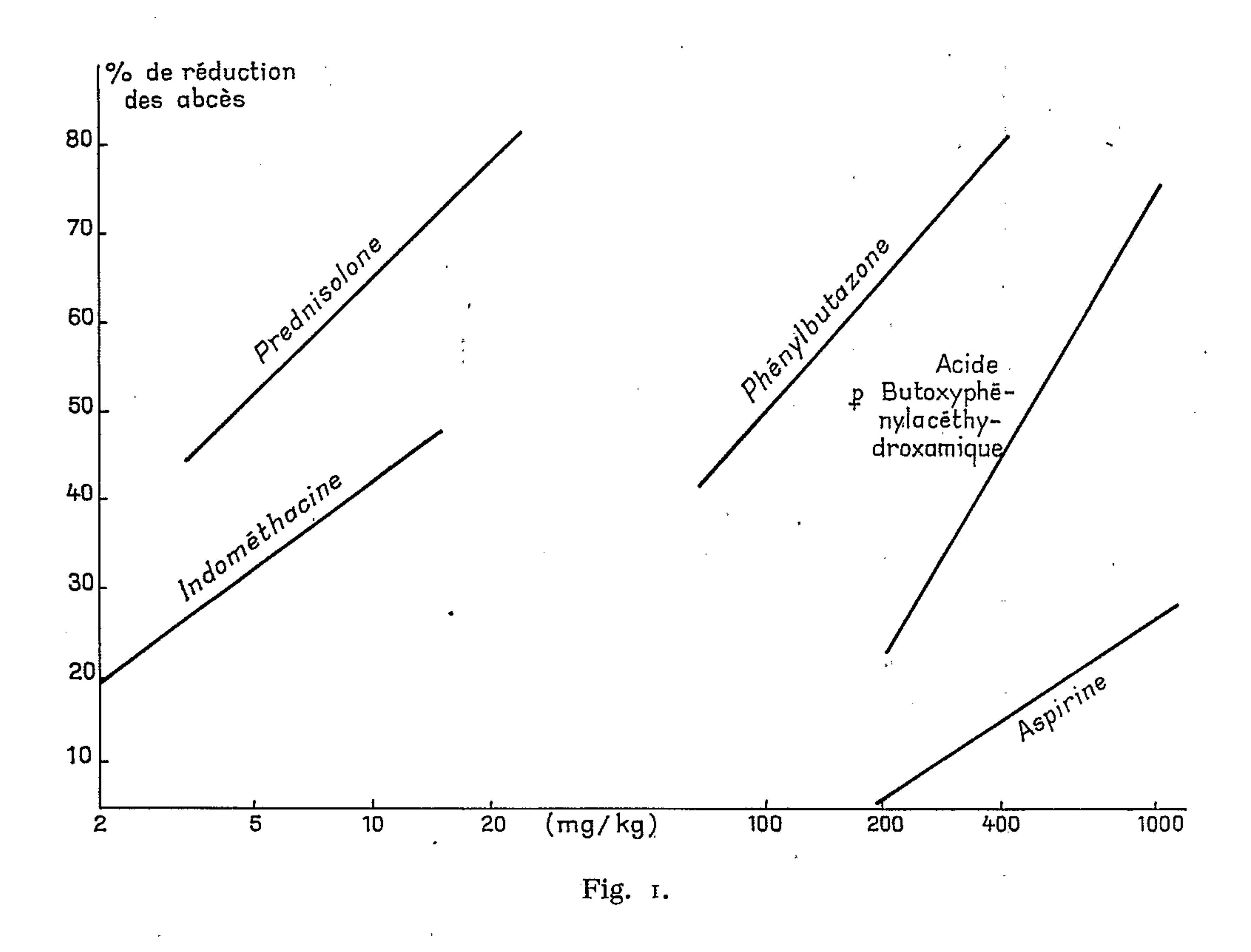


Fig. 1.

l'hexane), le *butoxy-4 méthyl-3 phénylacétate d'éthyle* (huile, $É_3$ 162-163°), et l'*acide butoxy-4 méthyl-3 phénylacéthydroxamique* (II) (aiguilles F 114°, de l'éthanol). Les acides hydroxamiques suivants ont également été synthétisés : 1° l'*acide butoxy-4 diméthyl-2.3 phénylacéthydroxamique* (III) (aiguilles, F 178-180°, de l'éthanol), *via* la *butoxy-4 diméthyl-2.3 acétophénone* (huile incolore, $É_2$ 145-146°) obtenue par acétylation de Friedel-Crafts du *butoxy-3 xylène-1.2* (huile incolore, $É_{15}$ 108-110°), et le *butoxy-4 diméthyl-2.3 phénylacétate d'éthyle* (huile jaune pâle, $É_2$ 158-162°); 2° *l'acide p-butylthiophénylacéthydroxamique* (IV) (aiguilles F 135-136°, de l'acétone), *via* la *p-butylthioacétophénone* (huile incolore, $É_8$ 186°) obtenue par acétylation de Friedel-Crafts du *butylthiobenzène* ($É_5$ 102°), et le *p-butylthiophénylacétate d'éthyle* (huile jaune pâle, $É_3$ 170°). Tous ces corps ont donné des analyses correctes.

Au point de vue pharmacologique, la détermination de la toxicité aiguë ([5]) du composé (I), comparativement avec les anti-inflammatoires et analgésiques habituels, donne les valeurs suivantes pour la DL_{50} chez la Souris mâle et *per os* : composé (I) : > 8 000 mg/kg; antipyrine : 1700 mg/kg; aspirine : 1550 mg/kg; phénacétine : 1220 mg/kg; aminopyrine : 1090 mg/kg; phénylbutazone : 290 mg/kg; et indométhacine : 26 mg/kg. Chez le Rat mâle, la LD_{50} est de 4 600 mg/kg pour le composé (I). Une étude de toxicité subaiguë faite chez le Rat (♂ et ♀) ayant absorbé

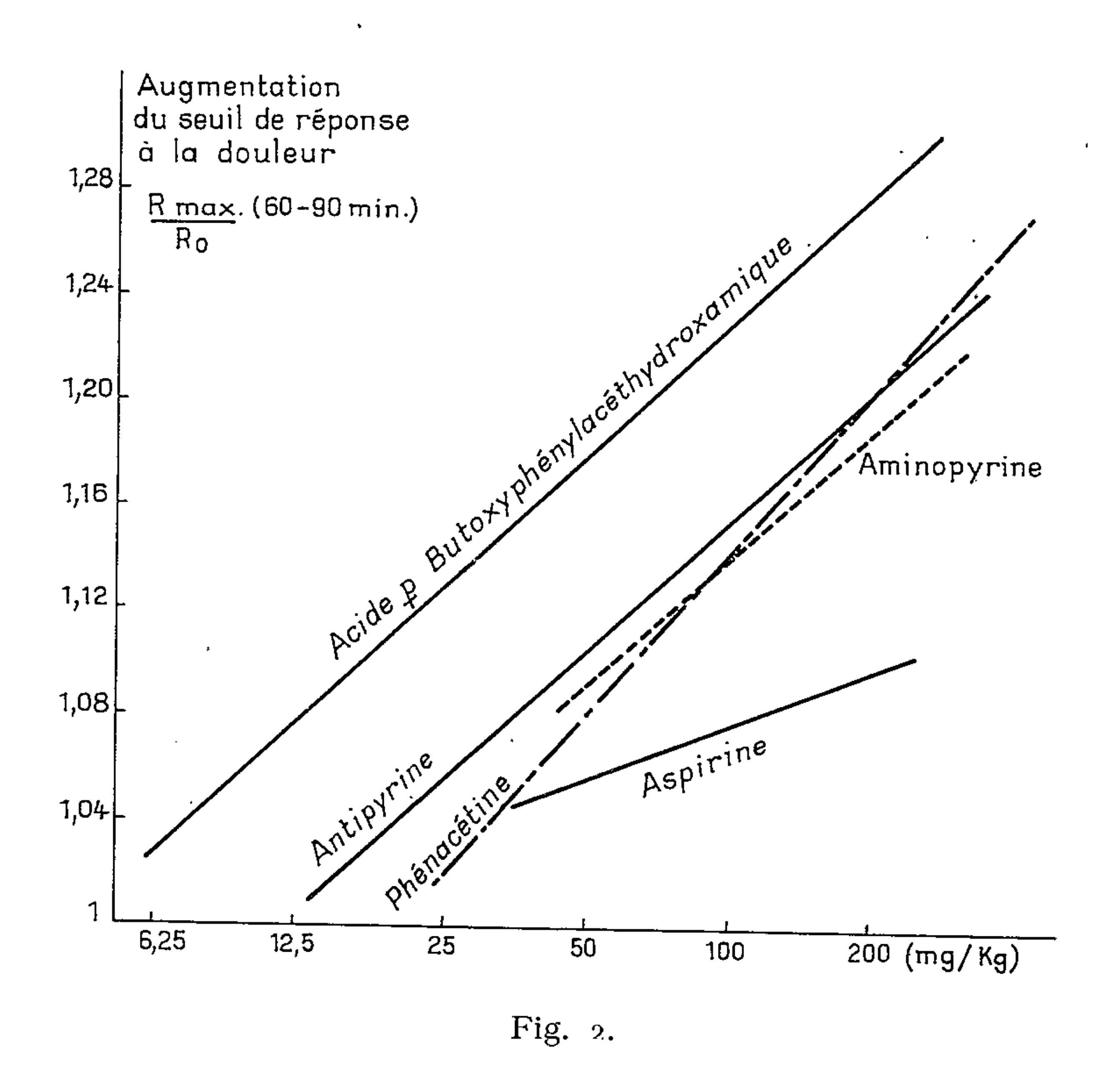


Fig. 2.

pendant 3 mois une nourriture normale à laquelle on a ajouté 0,3 % du composé (I), n'a permis de constater aucune lésion fonctionnelle ou histopathologique au niveau du tube digestif, du foie, des reins, des surrénales, des gonades, de la thyroïde, et du système hématopoïétique; ces résultats ont été confirmés chez les chiens recevant *per os* pendant 3 mois une dose journalière de 125 mg/kg.

L'activité anti-inflammatoire du composé (I) *per os* chez le Rat mâle a été évaluée d'après l'effet réducteur exercé par le médicament sur le poids des abcès obtenus 24 h après injection sous-cutanée de 0,5 ml d'une solution à 2 % de carragénine ([6]). Les graphiques « effet-dose » de la figure 1 montrent qu'une dose de 1 g/kg du composé (I) produit un effet comparable à celui obtenu avec une dose de 400 mg/kg de phénylbutazone, ou de 20 mg/kg de prednisolone. L'activité du composé (I)

est également très prononcée dans le test du granulome obtenu 7 jours après l'injection de carragénine (phase tardive de l'inflammation); le tableau suivant montre les résultats d'une telle expérience :

Substance.	Nombre de rats ♂.	Dose/jour (mg/kg).	Réduction du poids des granulomes (%). humides.	secs.
(I)	12	250	13	2
(I)	10	500	33	30
Phénylbutazone	11	100	15	15

Il est remarquable de constater que l'activité anti-inflammatoire du composé (I) est fortement inhibée par la surrénalectomie, comme le montrent les nombres suivants : chez des rats normaux (41 animaux ayant reçu chacun 500 mg/kg de produit), la réduction du poids des abcès de 24 heures par rapport aux témoins non traités (42 animaux) est en moyenne de 45 %, alors que, chez un groupe de 68 rats surrénalectomisés, les 30 animaux ayant reçu 500 mg/kg du composé (I) ont montré une réduction du poids des abcès de 13 % seulement par rapport aux 38 témoins de ce groupe.

L'activité analgésique *per os* du composé (I) a été déterminée par la méthode de Blake chez les souris mâles soumises à des stimuli électriques d'intensité croissante [7]; les graphiques « effet-dose » de la figure 2 montrent que ce corps est 8 fois plus actif que l'aspirine, environ 6 fois plus que l'antipyrine, et 5 fois plus que l'aminopyrine et la phénacétine. Enfin, l'activité antipyrétique de (I), évaluée chez le Lapin en hyperthermie provoquée par injection intra-veineuse de vaccin antityphoïde TAB, est du même ordre que celle de l'aspirine.

Du point de vue des relations entre structure moléculaire et propriétés biologiques, il est remarquable de constater que, si le dérivé monométhylé (II) est d'une activité comparable à celle de son homologue inférieur (I), ni le dérivé diméthylé (III), ni l'analogue soufré (IV) du composé (I) ne présentent d'activité antiphlogistique appréciable.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) *Voir*, par exemple, L. Dougan et H. J. Woodliff, *Med. J. Australia*, 1965, (7), p. 217.
(2) T. Y. Shen et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 488.
(3) C. V. Winder et coll., *Arthritis and Rheumatism*, 6, 1963, p. 36.
(4) N. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong et N. H. Nam, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 635.
(5) Analyse des résultats selon la technique de J. T. Litchfield, *The evaluation of drug toxicity*, Churchill, Londres, 1958.
(6) K. F. Benitz et L. M. Hall, *Arch. internat. Pharmacodynamie*, 144, 1963, p. 185.
(7) L. Blake, M. L. Graene et E. B. Sigg, *Medicina experimentalis*, 9, 1963, p. 146.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.,
et Laboratoires de Recherches de Continental-Pharma, 30, chaussée de Haecht, Bruxelles.)

CANCÉROLOGIE. — *La métopirone n'inhibe pas la cancérisation du foie du Rat par le p-diméthylaminoazobenzène.* Note de M. **Antoine Lacassagne**, Membre de l'Académie, et Mme **Lucienne Hurst**.

1. En poursuivant l'étude du rôle de la corticosurrénale dans la cancérisation du foie du Rat par le *p*-diméthylaminoazobenzène (DAB), deux inhibiteurs de la fonction adrénocorticale ont été parallèlement employés : l'*o*, *p'*-DDD et la métopirone. Les résultats obtenus avec la première de ces drogues ont été probants : elle retarde considérablement ou même empêche que se produisent les lésions hépatiques qui conduisent à la cancérisation; aussi ont-ils été publiés en priorité [(1), (2), (3)]. Les résultats plutôt négatifs qu'a donné la métopirone, c'est-à-dire la 2-méthyl-1.2-bis (3-pyridyl)1-propanone, autrement désignée comme SU 4885, sont néanmoins intéressants à comparer avec ceux obtenus avec l'*o*, *p'*-DDD, justement à cause de l'action biochimique différente de ces deux corps sur la surrénale.

a. L'*o*, *p'*-DDD provoque des altérations histologiques (graves chez le Chien mais discrètes chez le Rat) qui portent électivement sur la fasciculée et la réticulée du cortex surrénalien. Le mécanisme du freinage de la sécrétion de celui-ci qui en résulte a été étudié par Gallagher et coll. [(4), (5)] la drogue serait un inhibiteur des systèmes enzymatiques, responsables de la transformation de la prégnénolone en progestérone.

b. La métopirone, qui fait augmenter le poids de la surrénale, produit des modifications cytologiques dans les différentes zones du cortex (6), et agit sur celui-ci en inhibant spécifiquement le système enzymatique de la 11 β-hydroxylation [(7), (8), (9)]. Il en résulte l'empêchement de la synthèse de l'hydrocortisone, avec augmentation de ses précurseurs, en particulier du 11-désoxycortisol et de la désoxycorticostérone. Le microscope électronique révèle, dans les cellules de la zone fasciculée des rats ayant reçu de la métopirone, des changements caractéristiques de certaines membranes intracellulaires, qui semblent indiquer que la 11 β-hydroxylase serait localisée dans les mitochondries de ces cellules (10).

Quelles répercussions ces changements du taux respectif des corticostéroïdes exercent-ils sur la cancérisation du foie par le DAB?

2. Deux expériences ont été réalisées pour cette recherche, sur 28 rats Wistar mâles, d'un poids moyen de 360 g, nourris au régime habituel, appauvri en protéine et en riboflavine.

a. Pour 16 de ces animaux, cette nourriture contenait, par kilogramme, 0,6 g de DAB et 0,1 g de métopirone (fournie par le Professeur Velluz). Quatorze d'entre eux ont été sacrifiés après 7, 15, 79, 79, 165, 200, 200, 213, 219, 242, 245, 245, 250 et 270 jours; deux étaient morts spontanément.

aux 227e et 260e jours de l'expérience. La symptomatologie observée a reproduit exactement, avec un très léger retard, celle qu'on a l'habitude de rencontrer chez des rats recevant, dans les mêmes conditions, du DAB seul : perte progressive du poids, changements macroscopiques et microscopiques du foie (déjà très nets au 79e jour); apparition d'un premier hépatome au 165e jour, présence de cancers du foie, le plus souvent multiples (cholangiocarcinomes et hépatomes plus ou moins différenciés) chez les huit derniers animaux, c'est-à-dire après 200 jours de traitement.

b. Le second lot de 12 rats a d'abord reçu, pendant 92 jours, seulement du DAB incorporé dans le régime alimentaire. A partir du 4e mois, la nourriture contenait en outre 0,2 g de métopirone par kilogramme, soit une dose double de celle de l'expérience précédente. Les animaux ont été autopsiés après 123, 132, 145, 146, 193, 193, 199, 201, 203, 217, 221 et 227 jours d'intoxication par le DAB (trois étaient morts spontanément aux 193e, 201e et 221e jours de l'expérience). L'intervention de la métopirone avait donc duré respectivement 31, 40, 53, 54, 101, 107, 109, 111, 125, 129 et 135 jours au-delà des trois premiers mois d'intoxication par le DAB seul. L'évolution des lésions n'en a pas été modifiée : un premier cholangiocarcinome a été constaté au 132e jour de l'expérience. Tous les animaux ont développé des cancers hépatiques sauf trois chez qui la transformation maligne des lésions hépatiques n'était pas encore accomplie aux 146e, 199e et 221e jours de l'administration du DAB.

Discussion. — Sachant que la métopirone supprime la biosynthèse de l'hydrocortisone et augmente la libération de désoxycorticostérone, on aurait dû *a priori* s'attendre à un résultat inverse de celui qu'a fourni l'expérience. En effet, administrées dans des conditions identiques, l'hydrocortisone accélère et la désoxycorticostérone ralentit le déroulement du processus de cancérisation du foie par le DAB ([11]). L'explication de la quasi-absence de freinage de ce processus par la métopirone qui vient dès lors à l'esprit est que le 11-désoxycortisol (ou substance S de Reichstein) agirait comme antagoniste de la désoxycorticostérone et accélérerait la transformation maligne.

Quoi qu'il en soit, il semble que la différence très nette d'action sur la cancérisation du foie par le DAB, des deux drogues l'une et l'autre modificatrices de systèmes enzymatiques qui interviennent dans la biosynthèse des corticostéroïdes, pourrait servir de guide dans l'étude des changements adaptatifs compensateurs que ces hormones suscitent dans certains systèmes enzymatiques du foie. De nombreux travaux récents concernent le mécanisme d'action des hormones corticostéroïdes par induction biochimique d'enzymes adaptatives dans les cellules hépatiques ([12]); d'autres ont mis en évidence la formation d'enzymes spécifiques détoxicantes à l'égard de drogues cancérogènes ([13]). La diversité des changements exercés par deux drogues sur l'activité intracellulaire des enzymes dans les cellules

de la fasciculée de la surrénale semble se répercuter sur les cibles que sont, pour les stéroïdes en question, les systèmes enzymatiques de la cellule hépatique.

(1) A. LACASSAGNE et L. HURST, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5474.
(2) A. LACASSAGNE et L. HURST, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4415.
(3) A. LACASSAGNE et L. HURST, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4285.
(4) T. F. GALLAGHER, D. K. FUKISHIMA et L. HELLMAN, *Metabolism clin. exper.*, 11, 1962, p. 1155.
(5) H. L. BRADLOW, D. K. FUKISHIMA, B. ZUMOFF, L. HELLMAN et T. F. GALLAGHER, *J. clin. Endocrin. Metab.*, 23, 1963, p. 918.
(6) A. QUENUM, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 785.
(7) G. W. LIDDLE, D. ISLAND, H. HERSCHEL et G. M. TOMKINS, *J. clin. Investig.*, 37, 1958, p. 912.
(8) J. S. JENKINS, J. W. MEAKIN, D. H. NELSON et G. W. THORN, *Science*, 128, 1958, p. 478.
(9) J. ROCHE, R. MICHEL, P. JOUAN et M. CORMIER, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1905.
(10) W. SCHWARZ et G. K. SUCHOWSKY, *Virchow's Arch. path. Anat.*, 337, 1963, p. 337.
(11) A. LACASSAGNE et L. HURST, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1576.
(12) F. FROSEN et C. A. NICHOL, *Vitam. and Hormones*, 21, 1963, p. 135.
(13) A. H. CONNEY et J. J. BURNS, *Adv. in Pharmacol.*, 1, 1962, p. 31.

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm*, *Paris*, 5e.)

CANCÉROLOGIE. — *Mise en évidence d'un acide ribonucléique de très haut poids moléculaire dans le virus de la myéloblastose aviaire.* Note de MM. **Jacques Harel**, **Joseph Huppert**, Mmes **Fanny Lacour** et **Louise Harel**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dans des communications récentes, nous avons montré que le virus de la myéloblastose (AMV) est associé à une endonucléase qui dépolymérise les acides ribonucléiques (RNA) de toute origine, et entraîne la dégradation du RNA viral lors du processus d'extraction (1).

Nous avons cependant isolé à partir du virus purifié un RNA différent du RNA cellulaire par sa composition en bases (en particulier, par sa teneur plus élevée en acide adénylique). Une fraction très polymérisée de composition identique a pu être obtenue à partir de cellules myéloblastiques (2). L'un d'entre nous a récemment montré que la pronase peut supprimer l'activité de la ribonucléase pancréatique et celle de l'endonucléase associée à l'AMV (3). Le traitement par la pronase (5 mg/ml, 2 h à 37°C) des suspensions virales avant l'extraction phénolique a permis de mettre en évidence un RNA de haut poids moléculaire.

Les méthodes de culture et de marquage *in vitro* par ^{32}P, des cellules myéloblastiques, de purification de l'AMV, d'extraction et d'analyse du RNA viral ont déjà été publiées [(1), (2)]. La figure montre les propriétés de sédimentation du RNA extrait par le phénol à partir d'une préparation de virus semi-purifié et traité à la pronase. La radioactivité du RNA se répartit en deux zones distinctes : une zone de constante de sédimentation élevée avec un maximum de radioactivité correspondant à 67 S, et une zone plus légère (5-20 S). Les fractions indiquées sur la figure ont été recueillies et analysées. Leur composition en nucléotides radioactifs est indiquée dans le tableau.

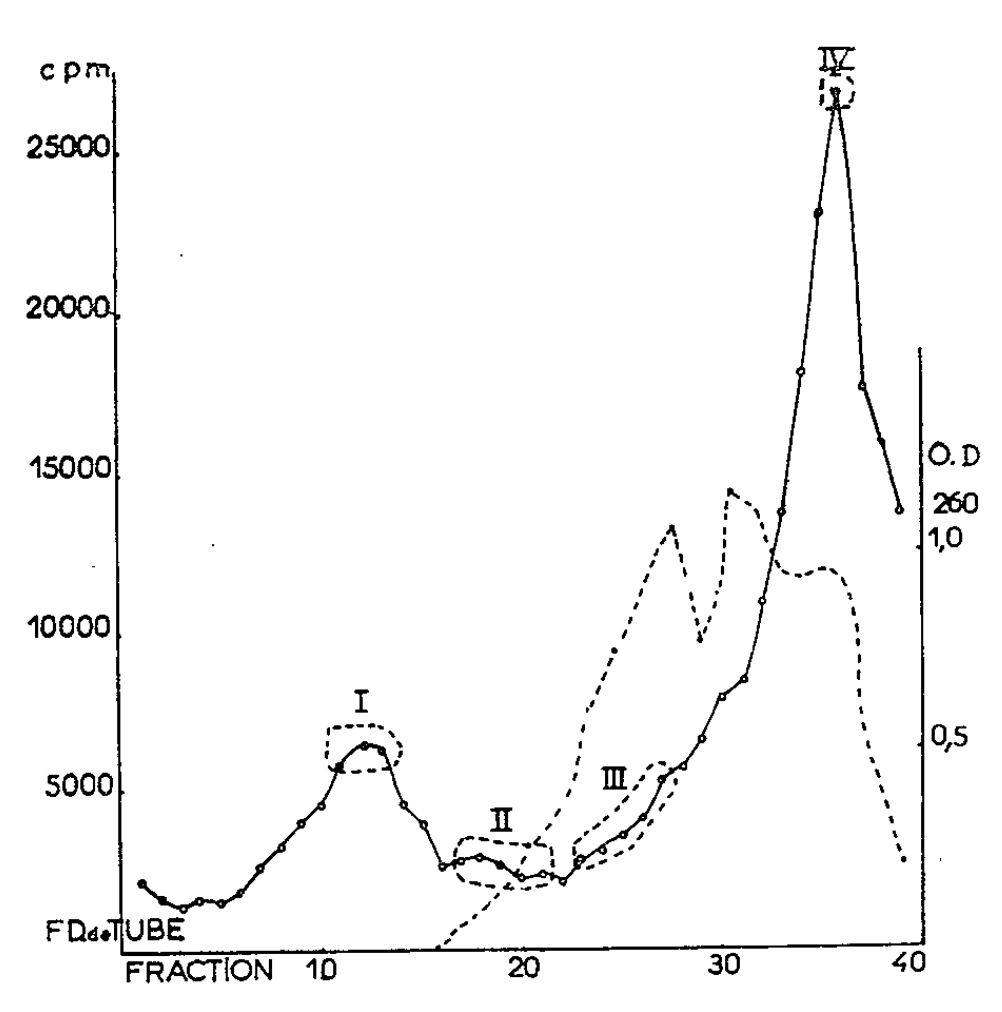
Composition en nucléotides radioacticfs des différentes fractions de RNA séparées par ultracentrifugation
($C + A + G + U = 100$).

	C.	A.	G.	U.	$\frac{A+U}{G+G}$.
Fraction I (1)...........	24,1 ± 0,42	25,2 ± 0,53	28,2 ± 0,54	22,5 ± 0,58	0,92 ± 0,009
» II (2)...........	26,5	21,0	32,8	19,7	0,69
» III (3)...........	29,9	17,9	34,5	17,7	0,55
» IV (3)...........	27,9	18,9	34,9	18,2	0,59
RNA cellulaire 28 S (*)....	31,4	17,8	32,5	18,3	0,56

(1) Moyennes de neuf déterminations.
(2) Moyennes de deux déterminations.
(3) Moyennes de trois déterminations.
(*) *Voir* note (2).
C, acide cytidylique; A, acide adénylique; G, acide guanylique; U, acide uridylique.

La fraction I correspondant au composé 67 S a une composition en bases analogue à celle que nous avions antérieurement trouvée dans le RNA du virus purifié, les fractions III et IV ont une composition proche de celle du RNA cellulaire 28 S et la fraction II a une composition intermédiaire.

Ces données semblent bien montrer que le RNA 67 S représente le RNA du virus, le composé 5-20 S représenterait, pour la plus grande partie tout au moins, du RNA cellulaire plus ou moins dégradé contaminant les préparations virales.



Traits pleins : Radioactivité ^{32}P.

RNA extrait d'une préparation du virus AMV, 0,5 ml déposé à la surface d'un gradient linéaire de glycérol 5 à 30 %, tampon phosphate 0,1 M, pH 7,3. Centrifugation : 150 mn à 39 000 t/mn (Spinco, rotor SW 39); fractions collectées par 2 gouttes et complétées à 1 ml.

Traits pointillés : Absorption ultraviolette à 260 mμ;

RNA entraîneur extrait de cellules d'ascite de Krebs.

Les fractions encerclées sur le graphique ont été réunies pour l'analyse des bases.

Le composé 67 S a été retrouvé dans sept expériences. Toutefois, la proportion respective du RNA 67 S et de RNA 5-20 S a varié d'une expérience à l'autre.

Si l'analyse du composé 67 S, a montré qu'il contenait du RNA, à l'exclusion de tout autre produit marqué par ^{32}P, il fallait éliminer la possibilité qu'il puisse s'agir d'une nucléoprotéine virale.

Des expériences qui seront rapportées en détail ailleurs, nous ont permis d'exclure cette possibilité. En bref, les propriétés du composé 67 S ne changent pas après une incubation prolongée en présence de pronase, qui dans les mêmes conditions abaisse à 0,6 ‰ le taux des protéines

résiduelles dans le RNA extrait des cellules myéloblastiques. Une expérience de double marquage du virus par ^{32}P et les acides aminés ^{14}C a montré que la teneur du composé 67 S en acides aminés marqués n'excédait pas significativement celle du RNA cellulaire extrait dans ces conditions.

Enfin, à partir de virus de Rous marqué au ^{32}P et purifié par A. Golde et P. Vigier nous avons obtenu par les mêmes méthodes un RNA ayant les mêmes propriétés de sédimentation et la même composition en bases que celui de l'AMV (depuis, nous avons pris connaissance d'un travail sous presse de Robinson, Pitkanen et Rubin qui, par d'autres méthodes, ont également extrait du virus de Rous un acide nucléique analogue).

Suivant la formule de Spirin ([4]) le RNA viral 67 S aurait un poids moléculaire de dix millions, valeur qui correspond au poids moléculaire théorique du RNA de l'AMV. Ce résultat tend à prouver que chaque corpuscule viral contient une seule molécule de RNA. Une telle molécule doit être capable de coder, soit un nombre élevé de protéines, soit des protéines de très haut poids moléculaire. Il n'est pas exclu que cette propriété puisse jouer un rôle spécifique dans la transformation maligne des cellules.

([1]) M. Rosenbergova, F. Lacour et J. Huppert, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5145.
([2]) M. Rosenbergova, J. Harel, L. Harel et F. Lacour, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6474.
([3]) J. Huppert et M. Semmel, *Biochimica and Biophysica Acta* (sous presse).
([4]) A. S. Spirin, *Biochem. U. S. S. R.*, traduction anglaise, 26, 1961, p. 454.

(*Institut Gustave Roussy,*
16 *bis, avenue Vaillant-Couturier, Villejuif, Seine.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 SEPTEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage :

— par M. **Jules Rouch**, *Variation du champ électrique de l'atmosphère au passage des trains. — Nouvelles observations*, extrait des Actes du quatre-vingt-huitième Congrès national des Sociétés savantes, Clermont-Ferrand, 1963, Section de Géographie;

— par M. **Ralph W. G. Wyckoff**, un Ouvrage intitulé *Electron Microscopy, Technique and applications.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Notes et informations : *L'Atlas d'orbites d'étoiles doubles visuelles de l'Observatoire de Nice*, par Paul Couteau et Pierrette François.

2° Id. *Étude du rayonnement radioélectrique de deux régions de la galaxie*, par G. Bourgeois, A. N. Eskioglu, I. Kazes et Nguyen-Quang-Rieu.

3° Aéroport de Paris : *Rapport du conseil d'administration.*

4° Commissariat à l'énergie atomique. Rapports C. E. A. : n° R 2630 : *Contribution à l'étude microcalorimétrique des caractéristiques des radio-éléments et à leurs analyses qualitative et quantitative*, par Yves Ozias; n° R 2760 : *Extraction de quelques acides par des amines aliphatiques*, par Luis Matutano; n° R 2769 : *Mesures de champs magnétique pulsés rapides à l'aide de l'effet Faraday*, par Alain Dillet; n° R 2817 : *Préparation de catalyseurs oxydes à base d'uranium*, par René Bressat.

5° *André-Marie Ampère and his english acquaintances*, par K. R. et D. L. Gardiner.

6° The Technical Staff of the Argentine National Commission on Space Research : *Advances in Space Research.*

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **Raymond Turpin** dépose une *Notice sur la vie et les travaux* de son prédécesseur *Georges-Charles Guillain* (1876-1961). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et Discours*.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **René Lucas** rend compte à l'Académie du **5e Congrès International d'Acoustique** qui a eu lieu à Liège du 7 au 14 septembre 1965.

DÉSIGNATIONS.

M. **Pierre Pruvost** est désigné pour représenter l'Académie à la cérémonie qui aura lieu le 9 octobre 1965 à la **Faculté Polytechnique de Mons** (Belgique), à l'occasion du centenaire de la naissance du géologue *Jules Cornet*.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les opérateurs pseudo-différentiels d'ordre variable.* Note de M. **André Unterberger** et Mme **Juliane Bokobza**, présentée par M. Paul Lévy.

Cette Note fait suite à deux Notes précédentes (¹). Les mêmes notations sont employées. On définit les opérateurs pseudo-différentiels d'ordre variable en définissant d'abord les espaces sur lesquels ils opèrent.

Soient X un espace vectoriel réel de dimension n, Ξ son dual, $|x|^2$ et dx une forme quadratique et une mesure de Lebesgue sur X, $|\xi|^2$ et $d\xi$ la forme et la mesure associées sur Ξ. Si f est une fonction C^∞ sur $X\times\Xi$, dont toute dérivée $D_x^p D_\xi^q f$ est majorée par un polynome en ξ, $\Theta[f]$ est l'opérateur de S(X) dans S(X) défini par :

$$\{\Theta[f](\varphi)\}(x)=\int f(x,\xi)\,e^{2i\pi\langle x,\xi\rangle}\hat{\varphi}(\xi)\,d\xi.$$

Définition 1. — *Si* $\rho\in S_\infty(X;\mathbf{R})=\mathbf{R}\oplus S(X;\mathbf{R})$ *et si* $a\in\mathbf{R}$, $H^{\rho,a}(X)$ *est l'espace des distributions* $T\in H^{-\infty}(X)$ *telles que*

$$A^{\rho,a}(T)=\Theta\left[(1+|\xi|^2)^{\frac{\rho(x)}{2}}(1+\mathrm{Log}(1+|\xi|^2))^a\right](T)\in L^2(X),$$

cet espace étant muni du produit scalaire :

$$(T_1\,|\,T_2)^{\rho,a}=(A^{\rho,a}(T_1)\,|\,A^{\rho,a}(T_2))^0+(T_1\,|\,T_2)^{\rho_0},$$

où $(\,|\,)^0$ *et* $(\,|\,)^{\rho_0}$ *désignent respectivement les produits scalaires dans* $H^0(X)$ *et* $H^{\rho_0}(X)$, ρ_0 *étant un nombre inférieur à* $\inf\rho$.

Théorème 1. — *Si* $\inf(\rho-\sigma)>0$ *ou bien si* $\rho\geqq\sigma$ *et* $a\geqq b$, *alors* $H^{\rho,a}(X)\subset H^{\sigma,b}(X)$ *et cette inclusion est topologique.* $H^{\rho,a}(X)$ *est un espace de Hilbert dont le dual est* $H^{-\rho,-a}(X)$, *et il ne dépend pas, non plus que sa topologie, des choix faits pour le définir.*

Ces espaces sont localement invariants par difféomorphisme, de sorte qu'on peut définir un espace $H_{loc}^{\rho,a}(X)$ sur une variété X réelle C^∞ dénombrable à l'infini lorsque $\rho\in\mathcal{E}(X;\mathbf{R})$ et $a\in\mathbf{R}$.

Définition 2. — *Si* $\rho\in S_\infty(X;\mathbf{R})$, $S(X\times\Sigma;\rho)$ *est l'espace des fonctions* $f(x,\xi)$ *qui sont* C^∞ *sur* $X\times\Sigma$ ($\Sigma=\Xi-\{0\}$), *homogènes de degré* $\rho(x)$ *sur* $\{x\}\times\Sigma$, *et dont toute dérivée* $D_x^p D_\xi^q f$, *multipliée par un polynome en* x, *est bornée sur* $X\times\{\xi:|\xi|=1\}$.

Si de plus a est un entier positif ou nul, $S(X\times\Sigma;\rho;a)$ *est l'espace engendré par les fonctions qui sont le produit d'une fonction de* $S(X\times\Sigma;\rho)$ *par un polynome en* $\operatorname{Log}|\xi|$ *de degré inférieur ou égal à a.*

THÉORÈME 2. — *Soit* ω *une fonction sur* Ξ, *telle que* $1-\omega\in\mathcal{D}(\Xi;\mathbf{R}^+)$ *et soit égale à* 1 *dans un voisinage de la boule unité de* Ξ, *et soit* $f\in S(X\times\Sigma;\rho;a)$.

Alors quels que soient $\sigma\in S_\infty(X;\mathbf{R})$ *et* $b\in\mathbf{R}$,

$$\Theta[\omega f] \text{ opère de } H^{\sigma,b}(X) \text{ dans } H^{\sigma-\rho,b-a}(X).$$

Si en outre $g\in S(X\times\Sigma;\sigma;b)$, *alors quel que soit k,*

$$\Theta[\omega f]\Theta[\omega g]-\sum_{0\leq|r|\leq k-1}\frac{1}{r!}\Theta[\omega D_\xi^r f D_x^r g]\in\mathcal{L}(X;\rho+\sigma-k;a+b+k),$$

où $\mathcal{L}(X;\rho;a)$ *désigne l'espace des opérateurs très réguliers qui pour toute* $\sigma\in S_\infty(X;\mathbf{R})$ *et tout* $b\in\mathbf{R}$ *opèrent de* $H^{\sigma,b}(X)$ *dans* $H^{\sigma-\rho,b-a}(X)$.

De même,

$${}^t\Theta[\omega f]-\sum_{0\leq|r|\leq k-1}\frac{1}{r!}\Theta[\omega D_\xi^r D_x^r f]\in\mathcal{L}(X;\rho-k;a+k).$$

DÉFINITION 3. — *Soit* $\rho\in S_\infty(X;\mathbf{R})$ *et soit a un entier positif ou nul.* $\Gamma(X;\rho;a)$ *espace des opérateurs pseudo-différentiels d'ordre* (ρ,a), *est l'espace des opérateurs* A *très réguliers tels qu'il existe une suite de nombres réels* $0=s_0<s_1<\ldots<s_m$ *tendant vers* $+\infty$, *une suite de nombres entiers positifs ou nuls* (a_m), *avec* $a_0=a$, *et pour tout m une fonction* $f_m\in S(X\times\Sigma;\rho-s_m,a_m)$ *telles que pour tout nombre réel t :* $A-\sum_{0\leq l\leq m}\Theta[\omega f_l]$ *appartienne à* $\mathcal{L}(X;t)$ *pour m assez grand.*

PROPOSITION. — *Si* $A\in\Gamma(X;\rho;a)$, *alors* ${}^tA\in\Gamma(X;\rho;a)$ *et si de plus* $B\in\Gamma(X;\sigma;b)$, *alors* $AB\in\Gamma(X;\rho+\sigma;a+b)$.

On peut, en suivant L. Hörmander [1], caractériser localement ces opérateurs au moyen d'une propriété de développement asymptotique :

THÉORÈME 3. — *Soient* $\rho\in\mathcal{E}(X;\mathbf{R})$ *et a un entier positif ou nul. Pour qu'un opérateur* A *très régulier soit tel que* $(\alpha)\,A(\gamma)\in\Gamma(X;\sigma;a)$ *quelles que soient* α *et* $\gamma\in\mathcal{D}(X)$, *pour une fonction* $\sigma\in S_\infty(X;\mathbf{R})$ *coïncidant avec* ρ *dans un voisinage de la réunion des supports de* α *et* γ, *il faut et il suffit qu'il existe une suite* $0=s_0<s_1<\ldots<s_m<\ldots$ *tendant vers* $+\infty$, *une suite d'entiers positifs ou nuls* (a_m), *avec* $a_0=a$, *et pour tout couple* (m,j) *avec* $0\leq j\leq a_m$, *un opérateur* $(\varphi,\psi)\to\tilde{A}_{m,j}(\varphi,\psi)$ *défini pour* $\varphi\in\mathcal{D}(X)$, $\psi\in\mathcal{E}(X)$ *et* $\operatorname{grad}\psi\neq 0$ *sur* $\operatorname{supp}(\varphi)$, *vérifiant la propriété suivante :*

Si l'on arrange les couples (m,j) *en une suite* (m_l,j_l) *dans l'ordre lexicographique avec prééminence de m, mais dans l'ordre croissant des m, et pour m fixé, l'ordre décroissant des j, si* $\varphi\in\mathcal{D}(X)$ *et* ψ *reste dans un ensemble*

compact de $\mathcal{E}(X)$ *de sorte que* $\operatorname{grad}\psi \neq 0$ *sur* $\operatorname{supp}(\varphi)$, *et si l'on pose* $\tilde{A}(\varphi, \psi) = e^{-2i\pi\psi} A(\varphi e^{2i\pi\psi})$, *alors, quel que soit* N,

$$\lambda^{s_{m_N} - \rho(x)} [\operatorname{Log}\lambda]^{-j_N} \left[\tilde{A}(\varphi, \lambda\psi)(x) - \sum_{0 \leq l \leq N-1} \lambda^{\rho(x) - s_{m_l}} [\operatorname{Log}\lambda]^{j_l} (\tilde{A}_{m_l, j_l}(\varphi, \psi))(x) \right]$$

reste dans un ensemble borné de $\mathcal{E}(X)$ *pour* λ *réel positif assez grand.*

Ce développement, ayant un caractère intrinsèque, montre l'invariance locale par difféomorphisme de l'espace $\Gamma(X; \rho; a)$ et l'on peut définir l'espace $\Gamma_{loc}(X; \rho; a)$ des opérateurs A qui se prolongent de $\mathcal{D}$ dans $\mathcal{D}$, de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{E}$, de $\mathcal{E}'$ dans $\mathcal{E}'$ et de $\mathcal{D}'$ dans $\mathcal{D}'$, n'augmentent pas le support singulier, et vérifient la condition du théorème 3.

On peut appeler ρ-symbole d'un opérateur A donné par la définition 3 la fonction f_0; cette notion est alors intrinsèque si l'on considère le symbole comme une fonction sur l'espace cotangent privé de l'image de la section nulle, et l'on peut dire que $A \in \Gamma_{loc}(X; \rho; 0)$ est elliptique si son symbole ne s'annule pas.

THÉORÈME 4. — *Si* $A \in \Gamma_{loc}(X; \rho; 0)$ *est elliptique, il existe* $B \in \Gamma_{loc}(X; -\rho; 0)$ *tel que* $AB - Id$ *et* $BA - Id$ *soient régularisants. Pour que la restriction à un ouvert* Ω *d'une distribution* T *appartienne à* $H^{\sigma, a}_{loc}(\Omega)$; *il faut et il suffit que la restriction de* AT *à* Ω *appartienne à* $H^{\sigma-\rho, a}_{loc}(\Omega)$.

(1) L. HÖRMANDER, *Comm. Pure Appl. Math.* (à paraître).

(2) J. J. KOHN et L. NIRENBERG, *Comm. Pure Appl. Math.*, XVIII, p. 269.

(3) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1612 et 260, 1965, p. 3265.

(*Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Quelques inégalités de géométrie différentielle globale déduites de la théorie ergodique.* Note de M. **André Avez**, présentée par M. André Lichnerowicz.

L'application du théorème de Birkhoff au flot géodésique d'une variété riemannienne compacte sans points conjugués donne des inégalités qui généralisent celle de L. Green.

1. *Notations.* — V est une variété riemannienne C^∞ de dimension n, de tenseur métrique g, T_x est l'espace des vecteurs tangents en x. Si X, $Y \in T_x$, on note $g(X, Y)$ le produit scalaire en x de X et Y, et $\|X\| = [g(X, X)]^{1/2}$.

Si ∇_X est la dérivation covariante par rapport à X,

$$R(X, Y) = \nabla_X \nabla_Y - \nabla_Y \nabla_X - \nabla_{[X, Y]},$$

la courbure sectionnelle dans le plan tangent en x défini par deux vecteurs orthonormés X et Y est

$$\rho(X, Y) = -g(R(X, Y)X, Y).$$

On note $\gamma(a, \omega; s) = \gamma(s) = \gamma$ une géodésique d'origine a, tangente en a au vecteur unitaire ω, paramétrée par son arc s. Soient $\Gamma = \{\gamma(s) \mid 0 \leqq s \leqq L\}$ un arc géodésique d'extrémités $\gamma(0) = a$, $\gamma(L) = b$, $\theta(\nu)$ une famille à un paramètre de segments de courbes voisins, notés $\theta(s, \nu)$, et définis par $\theta : [0, L] \times [-\varepsilon, \varepsilon] \to V$. On suppose $\theta(0) = \Gamma$; tous les $\theta(\nu)$ ont les mêmes extrémités.

Appelons $L(\nu)$ la longueur de $\theta(\nu)$. Puisque Γ est géodésique, $L'(0) = 0$. Pour calculer $L''(0)$, on pose $X(s) = \theta'_\nu(s, 0)$. On a $X(s) \in T_{\gamma(s)}$, et

$$g(X(s), \dot\gamma(s)) = 0 \quad \text{pour tout } s \in [0, L].$$

Choisissons continûment en s un $N_i(s) \in T_{\gamma(s)}$ tel que

$$X(s) = \varphi(s)\, N_i(s), \qquad \|N_i(s)\| = 1.$$

Si $N_i(s)$ est déduit de $N_i(0)$ par transport parallèle le long de Γ (1) :

$$L''_i(0) = \int_0^L [\varphi'^2(s) - \varphi^2(s)\, \rho(N_i(s), \dot\gamma(s))]\, ds. \tag{1}$$

2. *Flot géodésique et théorème de Birkhoff* (2). — Ω est le fibré des vecteurs unitaires tangents de V, p la projection canonique $\Omega \to V$. Si V est complète, on peut définir un groupe à un paramètre s de transformations g^s de Ω de la façon suivante :

Si $\omega \in \Omega$, $s \in \mathbf{R}$, on pose

$$g^s \omega = \frac{d}{dt}\Big|_{t=s} \gamma(p\omega, \omega; t); \tag{2}$$

g^s est le flot géodésique de V. Il laisse invariant l'élément de volume $\mu = \eta \wedge \sigma$ de Ω, où η est l'élément de volume de V, σ celui de la sphère unité S^{n-1} ; d'après Birkhoff, si V est compacte et si h est une fonction sommable sur Ω, à valeurs complexes :

$$\overset{*}{h}(\omega) = \lim_{L \to +\infty} \frac{1}{L} \int_0^L h(g^s \omega)\, ds$$

existe presque partout, et

$$\int_\Omega \overset{*}{h}(\omega)\, \mu = \int_\Omega h(\omega)\, \mu.$$

3. Si f est une fonction numérique C^1 par morceaux sur V, $f \circ p$ est une fonction sur Ω, constante sur chaque fibre. De même

$$h = (n-1)[g(\omega, df)]^2 - f^2 \mathrm{R}ic(\omega), \qquad \omega \in \Omega,$$

définit une fonction sommable sur Ω que nous noterons encore h par abus de notations.

σ étant invariante par g^s, il vient d'après Birkhoff :

$$(3) \qquad \int_\Omega h.\mu = (n-1)\int_V \left(\int_{S^{n-1}} g(\omega, df)^2 \sigma\right)\eta - \int_V f^2 \left(\int_{S^{n-1}} \mathrm{R}ic(\omega)\sigma\right)\eta.$$

Mais, en revenant à des notations tensorielles, si $\omega_1, \ldots, \omega_n$ est un système orthonormé, A_{n-1} l'aire de S^{n-1} :

$$\begin{aligned}\int_{S^{n-1}} g(\omega, df)^2 \sigma &= \int_{S^{n-1}} (\omega^\alpha \partial_\alpha f)^2 \sigma \\ &= \frac{1}{n}\int_{S^{n-1}} (\omega_1^\alpha \omega_1^\beta + \ldots + \omega_n^\alpha \omega_n^\beta)\, \partial_\alpha f . \partial_\beta f . \sigma \\ &= \frac{1}{n}\int_{S^{n-1}} g^{\alpha\beta} \partial_\alpha f . \partial_\beta f . \sigma = \frac{A_{n-1}}{n} \| \mathrm{o}(f) \|^2.\end{aligned}$$

Par suite, si R est le scalaire de courbure :

$$(4) \qquad \int_\Omega h.\mu = \frac{A_{n-1}}{n} \int_V [(n-1)\| df \|^2 - f^2 . \mathrm{R}]\eta.$$

4. On sait [3] qu'une géodésique γ de V se relève dans Ω en une géodésique de même arc, que nous noterons encore γ. Par suite :

$$\begin{aligned}\int_0^L h(g^s \omega)\, ds &= \int_0^L h[\gamma(p\omega, \omega; s]\, ds \\ &= \int_0^L [(n-1)(g(\dot\gamma(s), df))^2 - f^2 \mathrm{R}ic(\dot\gamma(s))]_{\gamma(s)}\, ds \\ &= \int_0^L [(n-1)f_s'^2 - f^2 \mathrm{R}ic(\dot\gamma)]\, ds.\end{aligned}$$

Ceci posé, supposons $L > 2$ et posons

$$\varphi(s) = f(\gamma(s)).\theta(s), \qquad \text{où} \quad \theta(s) = \begin{cases} s & \text{si } 0 \leqq s \leqq 1, \\ 1 & \text{si } 1 \leqq s \leqq L-1, \\ L-s & \text{si } L-1 \leqq s \leqq L. \end{cases}$$

La fonction φ est C^1 par morceaux et s'annule pour $s = 0$ et L. L'intégrale

$$\lambda(L) = \int_0^L [(n-1)\varphi'^2(s) - \varphi^2 \, \mathrm{R}ic(\dot{\gamma})] \, ds$$

ne diffère de $\int_0^L h(g^s\omega)\, ds$ que par des termes uniformément bornés $\int_0^1$, $\int_{L-1}^L$. Par suite :

$$\frac{1}{L}\int_0^L h(g^s\omega)\, ds \sim \frac{\lambda(L)}{L} \qquad (L \to +\infty).$$

Si $\overset{*}{h}(\omega)$ existe, on a donc

$$\overset{*}{h}(\omega) = \lim_{L\to\infty} \frac{\lambda(L)}{L}.$$

Le théorème de Birkhoff donne donc, avec (3) et (4) :

$$(5) \qquad \int_V [(n-1)\| df\|^2 - f^2.R]\eta = \frac{n}{A_{n-1}} \int_\Omega \lim_{L\to\infty} \frac{\lambda(L)}{L} \mu.$$

5. Théorème. — *Si* V *est une variété riemannienne compacte, sans points conjugués, de dimension n, si f est une fonction C^1 par morceaux, on a*

$$\int_V [(n-1)\| df\|^2 - f^2.R]\eta \geqq 0.$$

En particulier $\int_V R.\eta \leqq 0$.

Preuve. — Si V est sans points conjugués, puisque φ est C^1 par morceaux et s'annule pour $s = 0$ et L, on a $L_i''(0) \geqq 0$ pour $i = 1, 2, \ldots, n-1$. Ainsi, dans (2), $\sum L_i''(0) \geqq 0$, c'est-à-dire $\lambda(L) \geqq 0$. Donc $\varliminf_{L\to\infty} L^{-1}.\lambda(L) \geqq 0$, et le théorème résulte de (5). Si $f =$ Cte, on obtient une inégalité de Green ([4]).

Corollaire. — *Sous les mêmes hypothèses, si $\Delta = -g^{\alpha\beta}\nabla_\alpha\nabla_\beta$ est le Laplacien pour les 0-formes, les valeurs propres de $\Delta - [R/(n-1)]$ ne sont pas négatives.*

Preuve. — Résulte de $\int_V \| df\|^2 \eta = \int_V f\Delta f.\eta$.

Le corollaire équivaut, en fait, au théorème car les fonctions propres de l'opérateur elliptique $(n-1)\Delta - R$ forment une base de l'espace des fonctions sommables.

6. Nous allons obtenir d'autres inégalités en considérant des fonctions sur Ω qui ne sont plus constantes sur chaque fibre.

LEMME. — *Soient* S^{n-1} *la sphère* $(x^1)^2 + \ldots + (x^n)^2 = 1$ *de* E^n, A_{n-1} *son aire,* t^α *son point courant,* $g^{\alpha\beta}$ *le tenseur métrique contravariant de* E^n,

$$\int_{S^{n-1}} t^\alpha t^\beta t^\gamma t^\delta . \sigma = \frac{A_{n-1}}{n(n+2)} [g^{\alpha\beta} g^{\gamma\delta} + g^{\alpha\gamma} g^{\beta\delta} + g^{\alpha\delta} g^{\beta\gamma}].$$

Preuve. — Le membre de gauche est un tenseur du quatrième ordre, complètement symétrique, invariant par $SO(n)$. Il est donc égal au membre de droite à une constante près qu'on détermine en contractant les deux membres avec $g^{\alpha\beta} g^{\gamma\delta}$.

Soient X un champ de vecteurs, C^1 par morceaux, sur V; $f = g(X, \omega)$ définit une fonction C^1 par morceaux sur Ω. Par suite :

$$h = (n-1)[g(\omega), df]^2 - f^2 \, Ric(\omega)$$

est une fonction sommable sur Ω.

Puisque $\nabla_\omega \omega = 0$, d'après le lemme :

$$\int_{S^{n-1}} [g(\omega, df)]^2 \sigma = \int_{S^{n-1}} \nabla_\alpha X_\beta . \nabla_\gamma X_\delta . \omega^\alpha \omega^\beta \omega^\gamma \omega^\delta . \sigma$$

$$= \frac{A_{n-1}}{n(n+2)} [(\delta X)^2 + \frac{1}{2}[\mathcal{L}(X) g]^2].$$

Par suite :

$$\int_\Omega h . \mu = \frac{A_{n-1}}{n(n+2)} \int_V \left[(n-1) \left[(\delta X)^2 + \frac{1}{2}[\mathcal{L}(X) g]^2 \right] - R \| X \|^2 - 2 Ric(X) \right] \eta.$$

En procédant comme précédemment, on obtient :

THÉORÈME. — *Soit* V *une variété riemannienne compacte, de dimension n, sans points conjugués. Si* X *est un champ de vecteurs* C^1 *par morceaux :*

$$\int_V \left[(n-1) \left[(\delta X)^2 + \frac{1}{2}[\mathcal{L}(X) g]^2 \right] - R \| X \|^2 - 2 Ric(X) \right] \eta \geqq 0,$$

où

$$\delta X = -\nabla_\alpha X^\alpha, \qquad \mathcal{L}(X) g = \nabla_\alpha X_\beta + \nabla_\beta X_\alpha.$$

En particulier, si X *est une isométrie infinitésimale :*

$$\int_V [R \| X \|^2 + 2 Ric(X)] \eta \leqq 0.$$

Si X *est harmonique :*

$$\int_V [2n \, Ric(X) + R \| X \|^2] \eta \leqq 0.$$

(1) Par exemple : A. PREISSMANN, *Comment. Math. Helv.*, 15, 1943, p. 175-221.

(2) V. ARNOLD et A. AVEZ, *Théorie ergodique des systèmes dynamiques classiques* (à paraître chez Gauthier-Villars).

(3) S. SASAKI, *Tohoku Math. J.*, vol. 10, n° 3, 1958, p. 338-354 et 14, n° 2, 1962, p. 146-155.

(4) L. GREEN, *Michigan Math. J.*, 5, 1958, p. 34-39; *Ann. of Math.*, 78, n° 2, 1963, p. 289-299.

(3, *rue Victor-Basch, Montrouge, Seine.*)

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Vibrations transversales d'une tige visco-élastique encastrée à l'une de ses extrémités et supportant, à l'autre, une masse soumise à l'action d'une force sinusoïdale.* Note (*) de MM. **Alexis Lagarde** et **Jacques Derouet**, présentée par M. Henri Villat.

Dans le cadre de la théorie des milieux curvilignes, en utilisant le modèle de Kelvin-Voigt, on étudie d'abord les vibrations libres pour des conditions, initiales quelconques et ensuite les vibrations forcées, sous l'action d'une force sinusoïdale appliquée à l'extrémité supportant la masse, la tige étant initialement au repos.

On étudie les vibrations, dans un repère rapporté à deux axes orthogonaux OX, OY (OX vertical descendant), d'une tige ayant la forme d'un prisme droit de section rectangulaire, dont l'axe OA coïncide, au repos, avec OX. La tige est encastrée en O et supporte en A une masse M_2 dont le centre d'inertie est A et dont le moment d'inertie par rapport à un axe passant par A et perpendiculaire au plan XOY est noté I_2. On utilise les notations usuelles : $y(x, t)$ le déplacement du point de la ligne neutre d'abscisse x au repos, l longueur, e largeur, h hauteur, I moment quadratique, ρ masse volumique. On pose $S = eh$ et $M_1 = \rho S l$.

La théorie classique des milieux curvilignes conduit, à partir du modèle de Kelvin-Voigt, à l'équation aux dérivées partielles

$$\text{(1)}\qquad \mathrm{EI}\frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \mu \mathrm{I}\frac{\partial^5 y}{\partial x^4\,\partial t} + \rho \mathrm{S}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0,$$

E et μ étant respectivement les coefficients d'élasticité et de viscosité du matériau.

Une solution de (1) de la forme : $X(x)\,q(t)$, est donnée par le système

$$\left.\begin{array}{l}\ddot q + \dfrac{\mu}{\mathrm{E}}\alpha^2\dot q + \alpha^2 q = 0,\\ X^{(\mathrm{IV})} = k^4 X,\end{array}\right\}\ \text{avec}\quad \rho\frac{\alpha^2 \mathrm{S}}{\mathrm{EI}} = k^4 = \mathrm{Cte}.$$

Vibrations libres. — La recherche d'une solution $X(x)\,q(t)$ non identiquement nulle satisfaisant aux conditions aux limites permet de déterminer $X(x)$ lors que le paramètre u, $u = kl$, vérifie

$$\Phi(u) = 0,$$

où

$$\Phi(u) = \frac{1}{\operatorname{ch} u} + \cos u + \frac{M_2}{M_1}u(\cos u \operatorname{th} u - \sin u) + \frac{M_2 I_2}{M_1^2 l^2}u^4\left(\frac{1}{\operatorname{ch} u} - \cos u\right) - \frac{I_2}{M_1 l^2}u^3(\cos u \operatorname{th} u + \sin u).$$

L'équation aux fréquences (2) possède une infinité dénombrable de racines u_n et les solutions correspondantes sont notées $X(x)\,q_n(t)$, où $q_n(t)$ dépend de deux constantes arbitraires A_n et B_n.

Une solution $y(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} X_n(x)\, q_n(t)$ satisfaisant aux conditions initiales $y(x, o) = \varphi(x)$ et $(\partial y/\partial t)\,(x, o) = \psi(x)$ est obtenue pour

$$A_n = \int_0^l \frac{[\rho S\, \varphi(x)\, X_n(x) + M_2\, \varphi(l)\, X'(x) + \varphi'(l)\, X''_n(x)]}{\rho S a_n + M_2 X_n^2(l) + I_2 X_n'^2(l)}\, dx,$$

$$B_n = \int_0^l \frac{[\rho S\, \psi(x)\, X_n(x) + M_2 \psi(l)\, X'_n(x) + I_2 \psi'(l)\, X''_n(x)]}{\Omega_n^2 [\rho S\, a_n + M_2 X_n^2(l) + I_2 X_n'^2(l)]}\, dx - A_n \frac{b_n}{\Omega_n},$$

avec

$$a_n = \int_0^l X_n^2(x)\, dx, \qquad b_n = \frac{\mu \alpha_n^2}{2E}, \qquad \Omega_n^2 = \alpha_n^2 - b_n^2 = -\beta_n^2.$$

L'unicité de la solution se démontre de la manière suivante : on considère deux solutions y_1 et y_2, leur différence $\bar{y}$ est solution du problème pour des conditions initiales nulles. Pour un tel problème d'après le théorème de l'énergie on a

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\mu I \int_0^l \left(\frac{\partial^3 \bar{y}}{\partial x^2 \partial t} \right)^2 dx,$$

H étant la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie de déformation élastique ; H est donc une fonction non décroissante du temps dont la valeur initiale est nulle. Il s'ensuit que l'énergie cinétique et l'énergie de déformation élastique sont nulles. Par suite on a $\bar{y} = o$.

Vibrations forcées. — La tige étant au repos à l'instant initial on applique en A une force $F_0 \sin \omega t \vec{y}$, $\vec{y}$ vecteur unitaire de l'axe OY.

On cherche une solution de la forme $y = \sum_{n=1}^{\infty} X_n(x)\, Q_n(t)$, avec pour fonctions $X_n(x)$ celles déterminées précédemment (méthode des coordonnées généralisées). Le principe des puissances virtuelles conduit aux équations de Lagrange

$$\ddot{Q}_n + \frac{\mu}{E} \alpha_n^2 \dot{Q}_n + \alpha_n^2 Q_n = \frac{F_0 X_n(l) \sin \omega t}{\rho S a_n + M_2 X_n^2(l) + I_2 X_n'^2(l)} \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

Il en résulte la solution

$$y = \sum_{n=1}^{\infty} [e^{-b_n t} (C_n e^{-\beta_n t} + D_n e^{\beta_n t}) + R_n \sin(\omega t - \gamma_n)]\, X_n(x),$$

où R_n et γ_n sont fonctions de F_0, de ω et des caractéristiques mécaniques du système

$$R_n = \frac{F_0 X_n(l)}{[\rho S a_n + M_2 X_n^2(l) + I_2 X_n'^2(l)] \sqrt{(\alpha_n^2 - \omega^2)^2 + 4 b_n^2 \omega^2}},$$

$$\operatorname{tg} \gamma_n = \frac{2 b_n \omega}{\alpha_n^2 - \omega^2}.$$

Pour que les conditions initiales soient satisfaites il suffit de déterminer C_n et D_n en annulant terme à terme les séries représentant $y(x, 0)$ et $(\partial y/\partial t)(\partial x, 0)$.

Cette solution satisfait évidemment à l'équation aux dérivées partielles ainsi qu'aux conditions aux limites. L'unicité se démontre comme pour les vibrations libres.

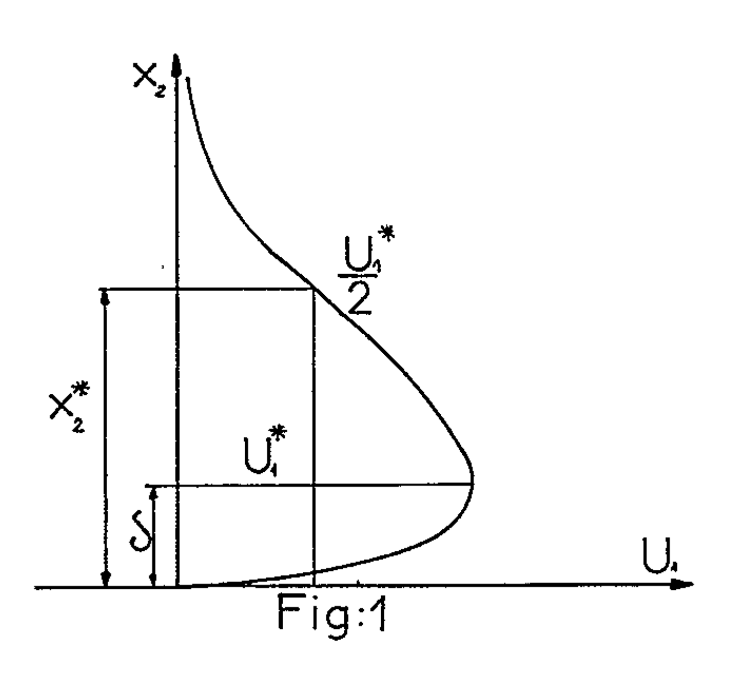
(*) Séance du 13 septembre 1965.

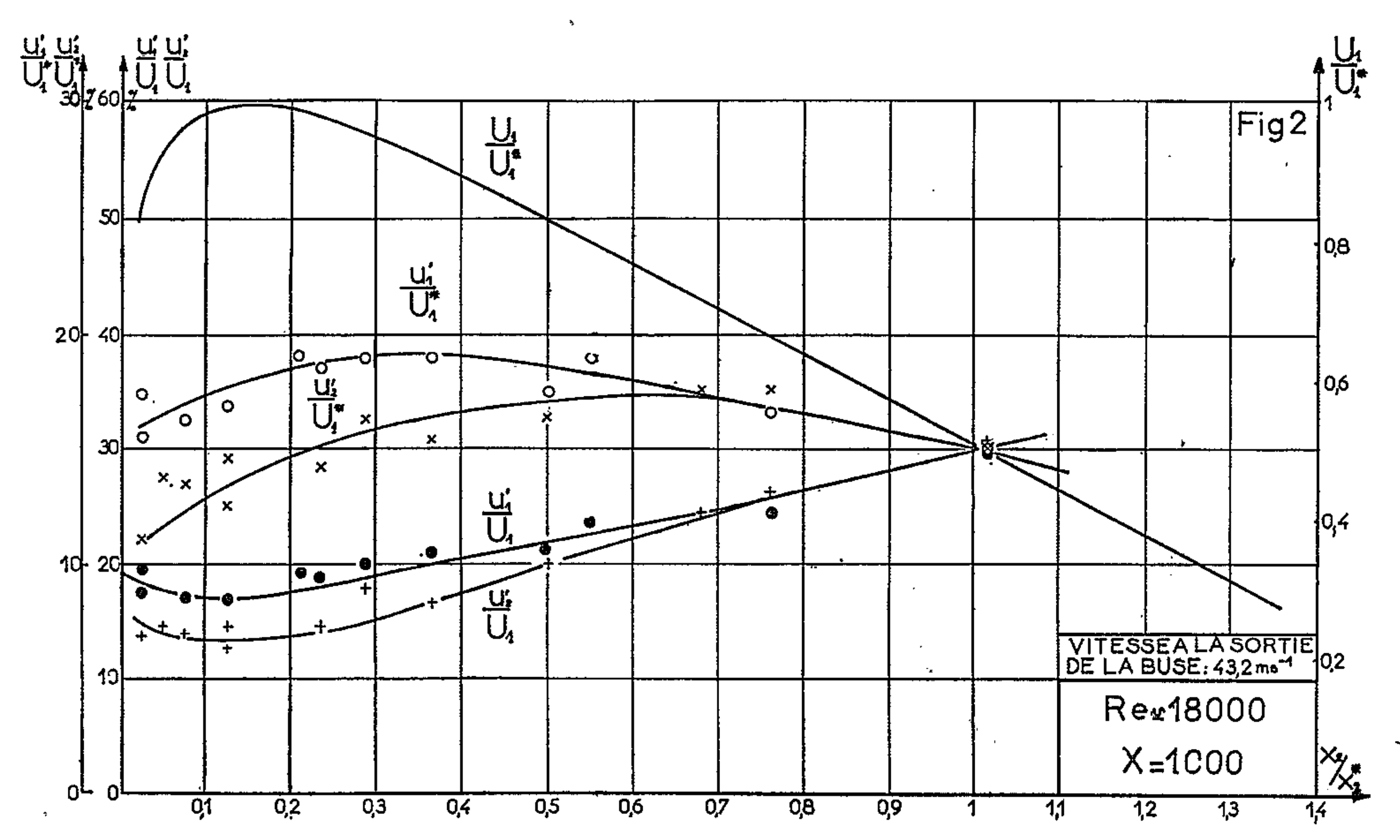
(Laboratoire de Mécanique, Faculté des Sciences de Poitiers, Route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Jet pariétal.* Note (*) de MM. **Jean Mathieu** et **Albert Tailland**, transmise par M. Henri Villat.

Un certain nombre de caractéristique turbulentes ont été mesurées qui ont permis de vérifier la planéité de l'écoulement, de calculer la production d'énergie turbulente ainsi que certains éléments des quadriques des déformations et des tensions.

La figure 1 résume les notations utilisées. On désigne en outre par U_f la vitesse de frottement à la paroi et par u_i la composante instantanée suivant l'axe Ox_i de la vitesse fluctuante.

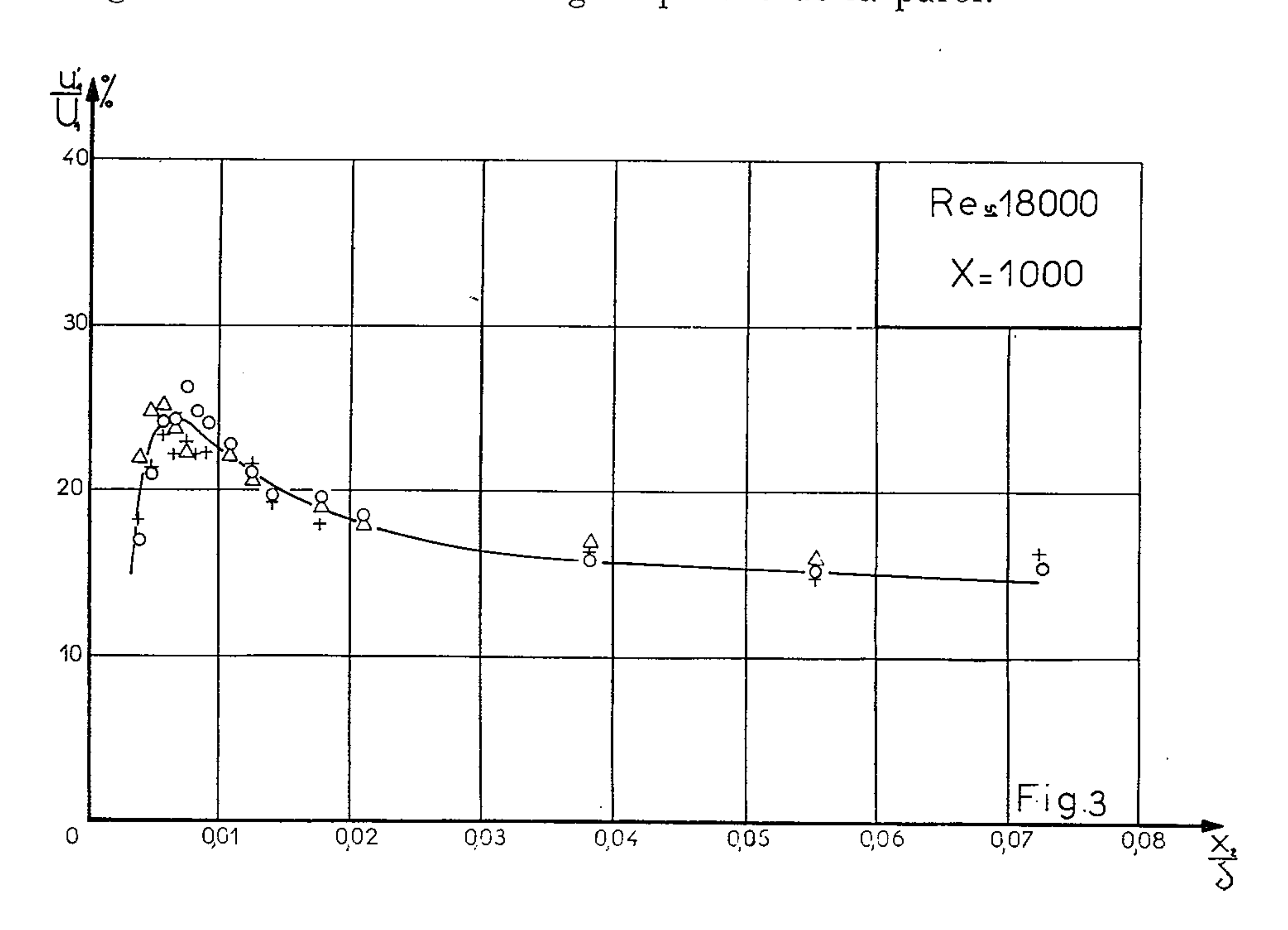


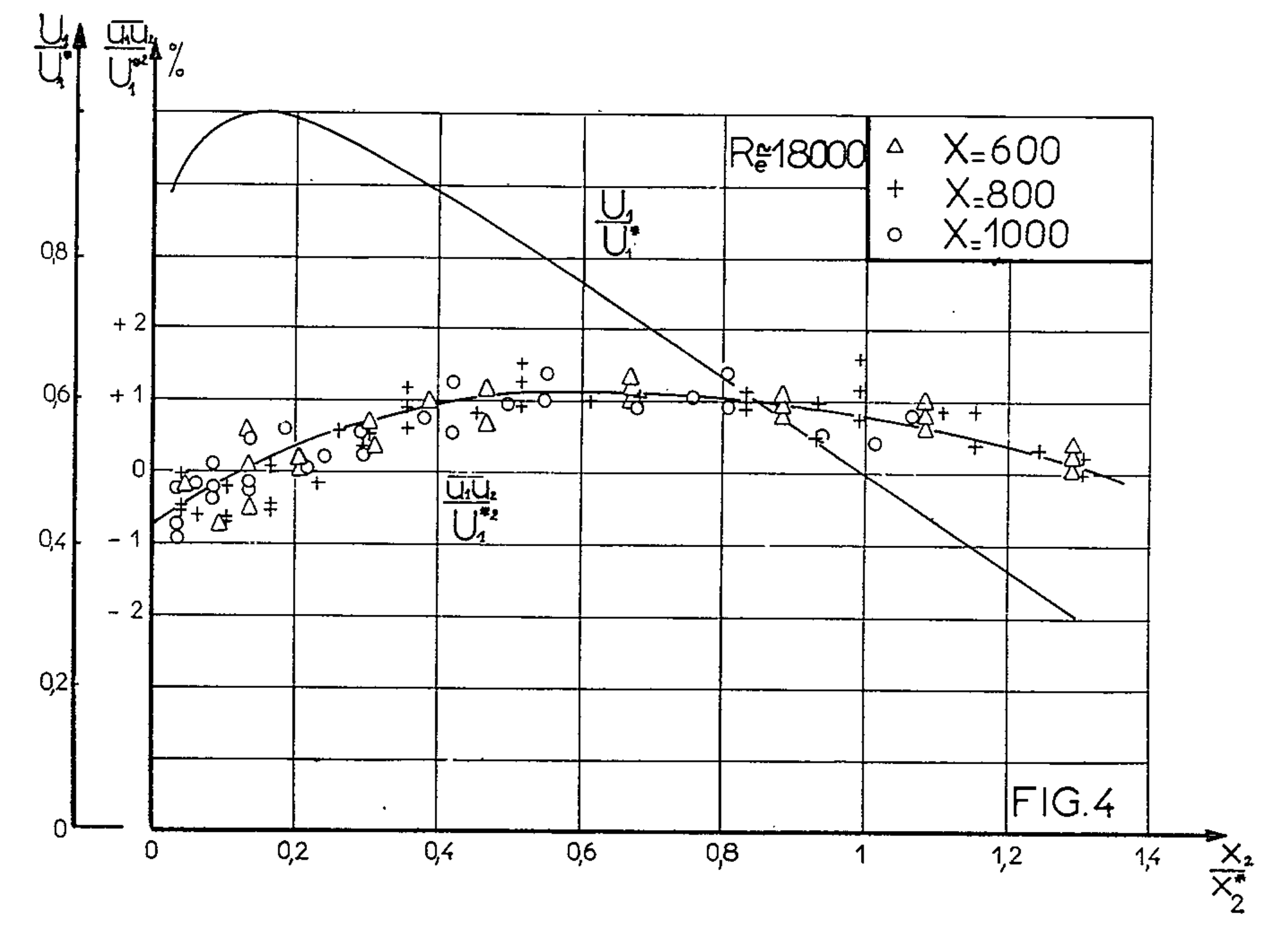


Sur la figure 2 se trouvent les courbes représentant les variations de :

$$\frac{u'_1}{U_1} = \frac{\sqrt{\overline{u_1^2}}}{U_1}, \qquad \frac{u'_2}{U_1} = \frac{\sqrt{\overline{u_2^2}}}{U_1}, \qquad \frac{u'_1}{U_1^*}, \quad \frac{u'_2}{U_1^*}.$$

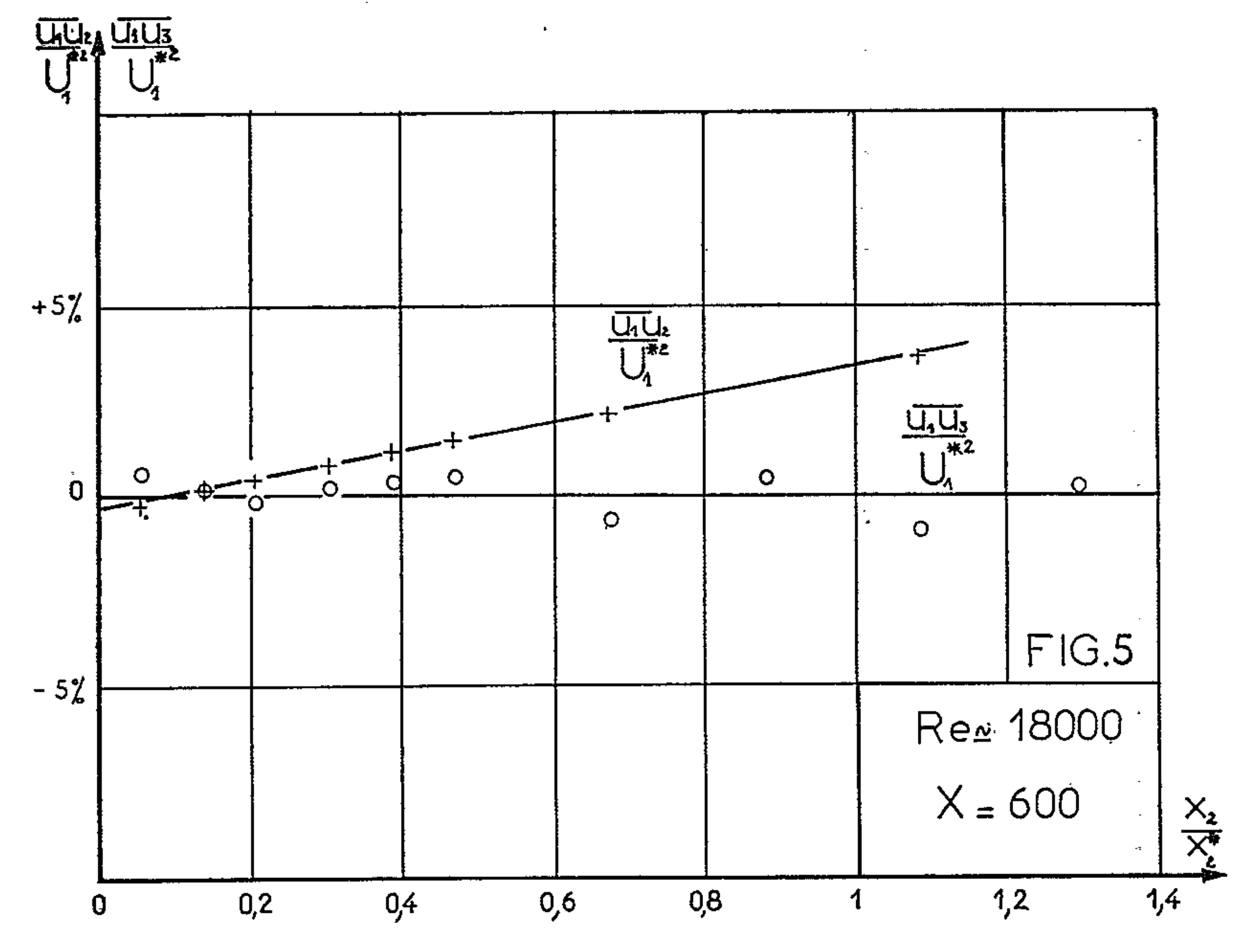
La figure 3 est relative à la région proche de la paroi.

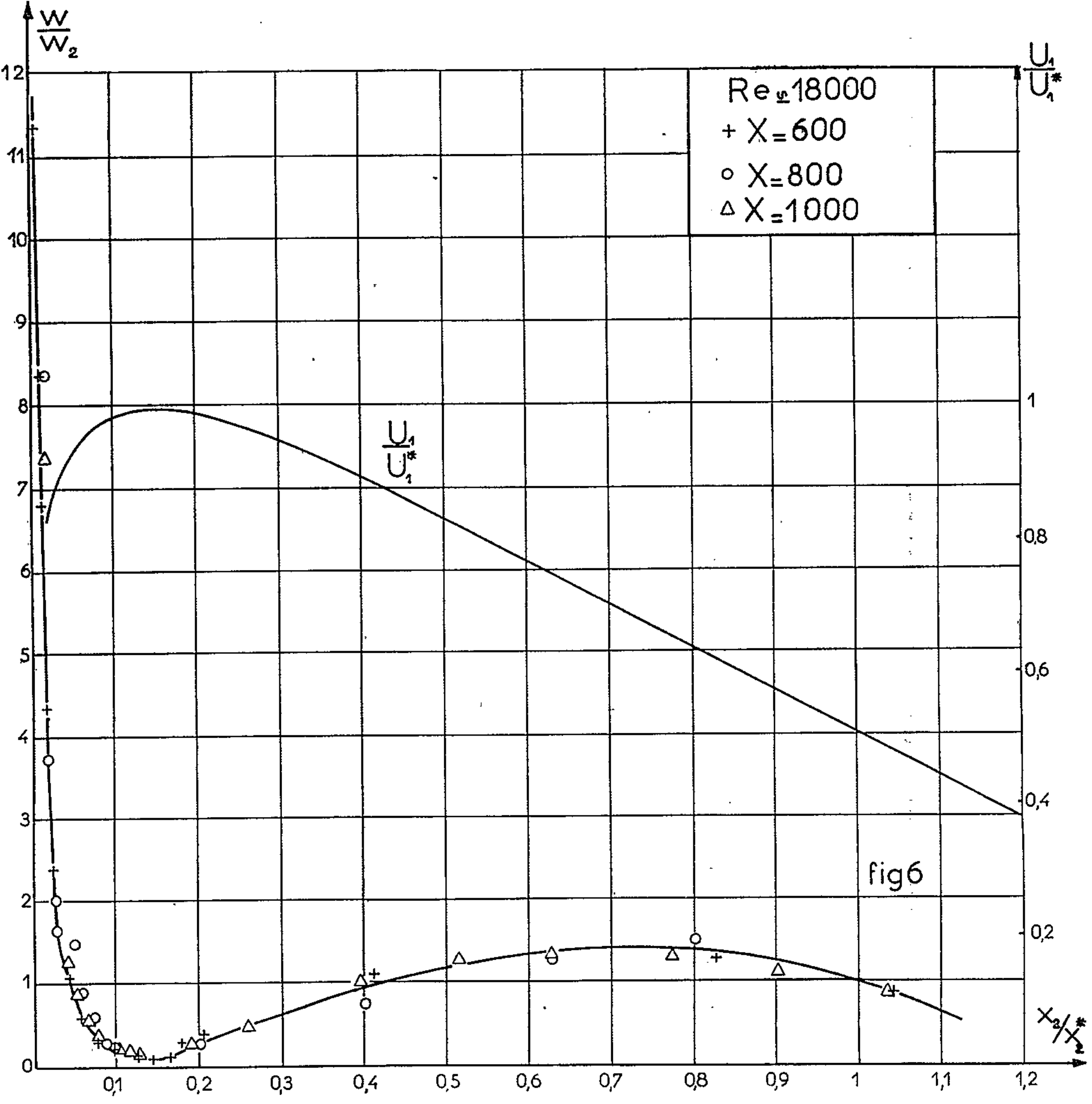




La figure 4 rend compte des variations de $\overline{u_1 u_2}/U_1^{*2}$ [(1), (3), (4)]; on note que ce dernier résultat confirme ceux obtenus dans l'étude de l'évolution du maximum de vitesse (2).

La figure 5 montre que la planéité de l'écoulement est réalisée d'une façon satisfaisante.


+5%
0
-5%
FIG.5
Re ≃ 18000
X = 600
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4


Re ≃ 18000
+ X = 600
o X = 800
Δ X = 1000
fig6
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
1,1
1,2

Les quantités ci-dessus permettent alors de calculer la production d'énergie turbulente :

$$W = -\overline{u_1 u_j}\frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\overline{u_1 u_2}\left\{\frac{\partial U_1}{\partial x_2} + \frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right\} - \left\{\bar{u}_1^2 - \bar{u}_2^2\right\}\frac{\partial U_1}{\partial x_2}.$$

En appelant W_2 l'énergie produite au point d'ordonnée x_2^*, on a porté sur la figure 6 la variation du rapport W/W_2. Il ressort de ces mesures qu'en tout point de l'écoulement de l'énergie turbulente est créée aux dépens de celle contenue dans l'écoulement moyen.

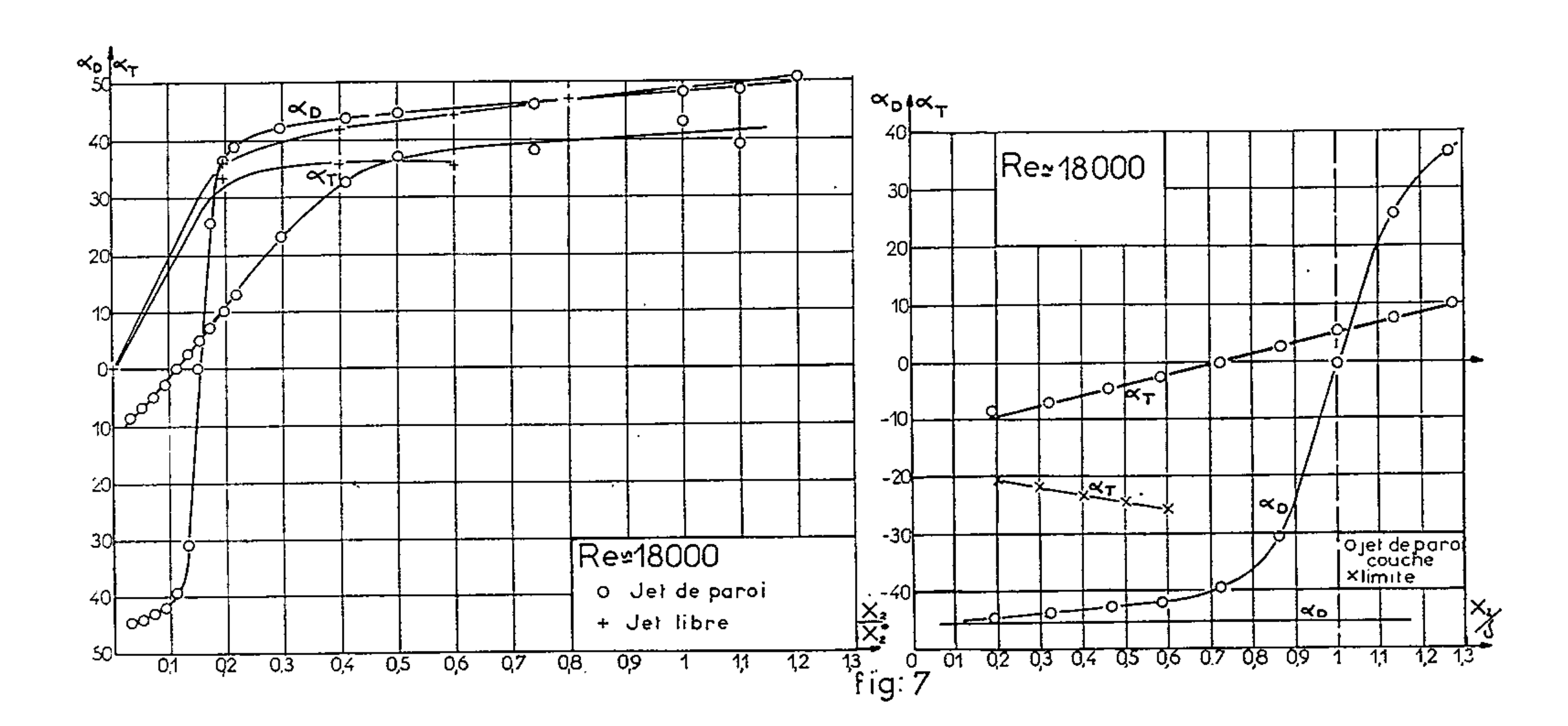


fig: 7

On peut également chercher comment évoluent, en fonction de x_2/x_2^*, les angles α_D et α_T que font, avec la direction Ox_1 de l'écoulement, les axes principaux des quadriques $\Sigma_{ij} D_{ij} x_i x_j = 1$ et $\Sigma_{kl} T_{kl} x_k x_l = 1$ associées respectivement aux tenseurs des déformations D_{ij} et des tensions T_{kl} (*fig.* 7). Pour permettre une comparaison on a porté également sur cette figure les résultats obtenus dans le cas d'un jet libre et d'une couche limite [(5), (6)].

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) V. KRUKA et S. ESKINAZI, *The wall-jet in a moving stream*, Syracuse University Research Institute, Mechanical Engineering department, Report ME 937-6309 F.

(2) J. MATHIEU et A. TAILLAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2768.

(3) G. HESKESTAD, *Two turbulent shear flows*, Department of Mechanics of the Johns Hopkins University, juin 1963.

(4) J. MATHIEU, *Contribution à l'étude aérothermique d'un jet plan évoluant en présence d'une paroi*, P. S. T., n° 374.

(5) B. G. VAN DER HEGGE ZIJNEN, *Appl. Sc. Res.*, Section A, 7, p. 201.

(6) S. CORRSIN, *Some current problems in turbulent shear flows*, Naval Hydrodynamics, Publication 515, 1957.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides,*
École Centrale Lyonnaise, place Bellecourt, Lyon, Rhône.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *De l'effet de la gravité sur la valeur du coefficient de diffusivité dans les problèmes d'infiltration de l'eau en milieu non saturé.* Note (*) de M. **Mladen Boreli** et **Georges Vachaud**, transmise par M. Henri Villat.

1. L'écoulement de l'eau dans un sol non saturé est exprimé par l'équation de continuité et l'équation de Darcy généralisée. Cette dernière peut s'écrire, en admettant que la pression de l'air reste constante durant l'écoulement

$$q = -\mathrm{K}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \cos\alpha\right) = -\mathrm{D}\frac{\partial \theta}{\partial x} - \mathrm{K}\cos\alpha, \tag{1}$$

avec

q, débit unitaire (cm/mn);
θ, teneur en eau (fraction du volume total);

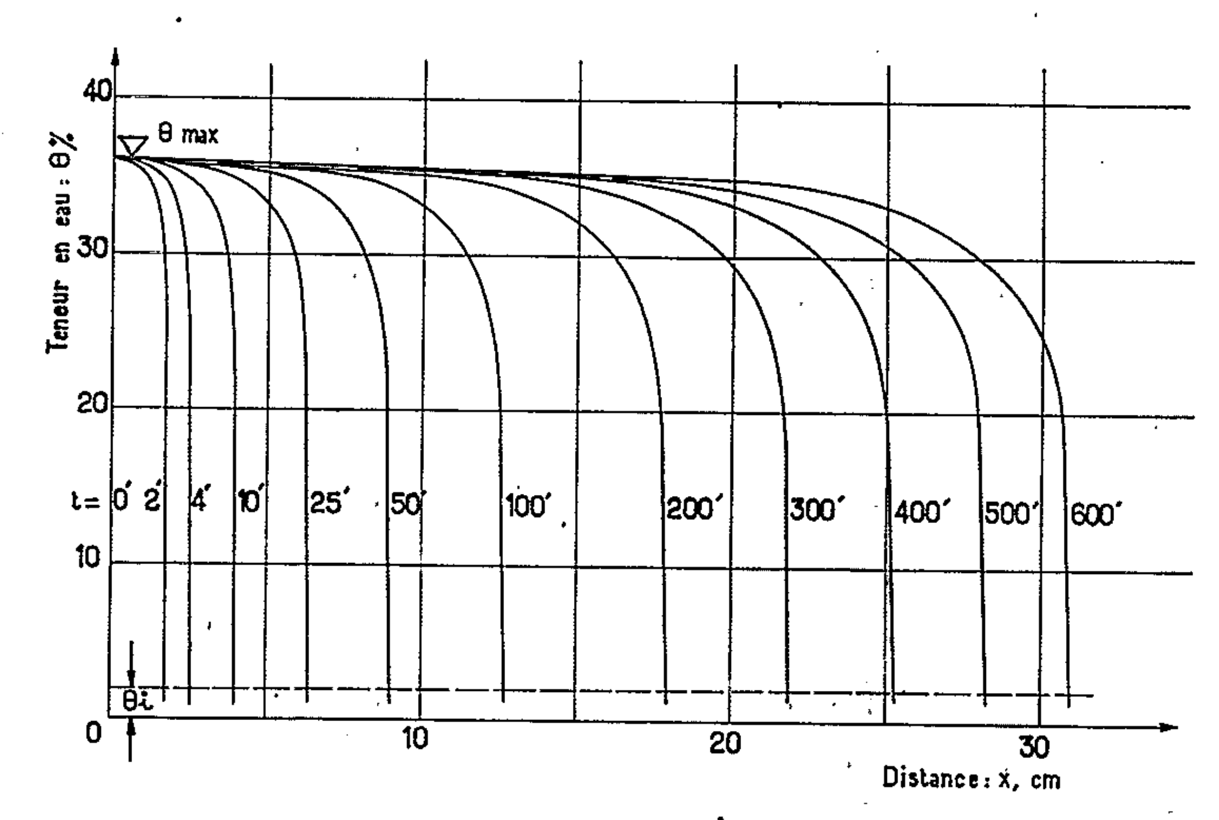


Fig. 1. — Profil hydrique θ (x, t) pour l'écoulement horizontal.

α, angle entre la direction de l'écoulement et la direction verticale (dirigée vers le haut);
$\mathrm{K}(\theta)$, coefficient de Darcy (conductivité) (cm/mn);
Φ, pression capillaire (cm);
$\mathrm{D}(\theta) = \mathrm{K}\,(\partial\Phi/\partial\theta)$, coefficient de diffusivité (cm²/mn).

On suppose de plus que K et $\partial\Phi/\partial\theta$ sont, pour un cycle donné, des fonctions uniques de la teneur en eau [1].

La validité de ces hypothèses n'a pas été démontrée et leur application peut conduire à d'importantes erreurs; d'où l'intérêt de vérifier expérimentalement l'équation (1).

2. Les résultats ont été obtenus à partir d'essais effectués par un des auteurs sur un limon silteux « Columbia », dont le constituant a

un poids volumique G = 2,65 g/cm³. Granulométrie : 100 % < 0,994 mm; 96 % < 0,495 mm; 85,5 % < 0,246 mm; 28 % < 0,100 mm; 13 % < 0,05 mm; 4 % < 0,02 mm.

La loi $\Phi(\theta)$ déterminée par le tensiomètre (état quasi statique) en humidification, pour un échantillon de masse volumique $\rho = 1{,}49$ g/cm³ est donnée sur le tableau ci-joint :

θ (%)....	19,3	19,4	19,8	21,4	25,4	32,2	34,0	35,4	38,5	39,9	40,2
Φ (cm)...	636,4	548,6	405,3	244,4	164,2	82,9	61,4	36,1	19,3	5,4	4,4

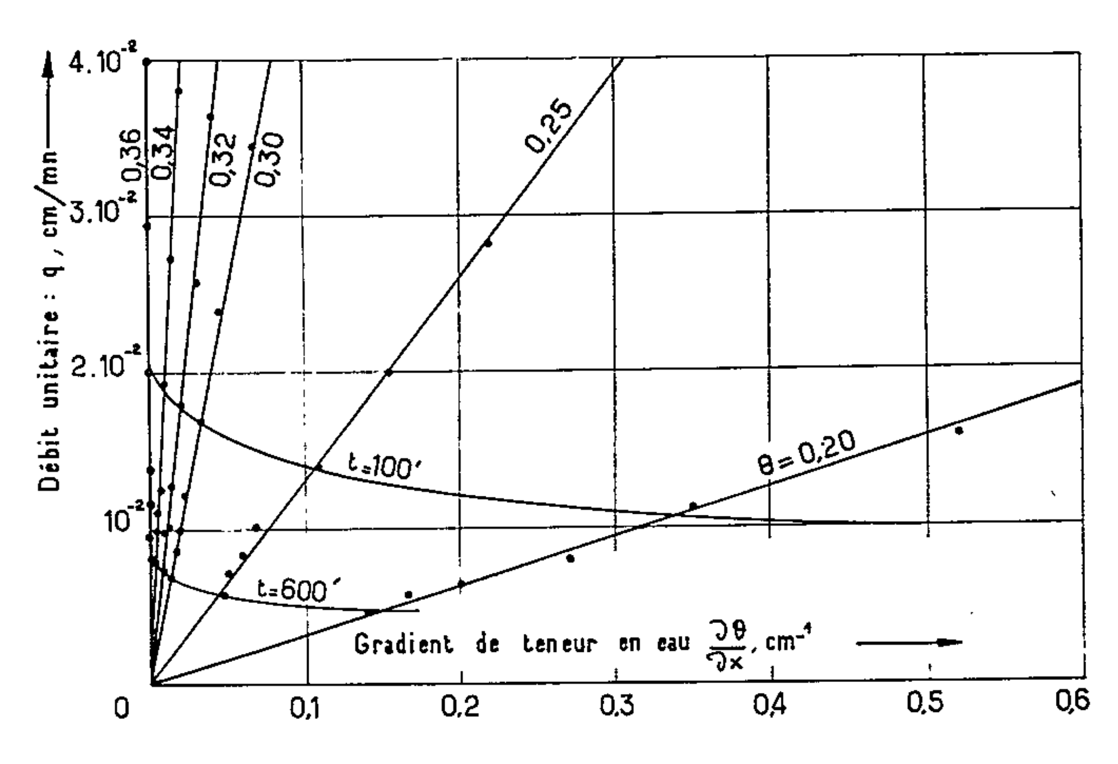


Fig. 2. — Débit unitaire q en fonction de $\partial\theta/\partial x$ pour différentes teneurs en eau. Écoulement horizontal.

Les essais d'infiltration, dans des colonnes de sol sec de teneur en eau initiale $\theta_i = 2$ %, sont relatifs aux cas suivants :

Cas 1 : Infiltration dans une colonne horizontale :

$$\rho = 1{,}66 \text{ g/cm}^3, \qquad \theta_{\text{max}} = 36 \%.$$

Cas 2 : Remontée capillaire dans une colonne verticale :

$$\rho = 1{,}49 \text{ g/cm}^3, \qquad \theta_{\text{max}} = 40 \%.$$

Cas 3 : Infiltration verticale vers le bas :

$$\rho = 1{,}54 \text{ g/cm}^3, \qquad \theta_{\text{max}} = 38 \%.$$

Le contrôle de l'homogénéité des colonnes de sol, compactées dans des tubes de plexiglass (6,87 et 7,54 cm de diamètre), ainsi que la mesure en teneur d'eau durant les essais, ont été déterminés par absorption de rayon γ (²). La teneur en eau a été contrôlée par comparaison entre le volume d'eau total écoulé dans la colonne à partir d'une burette de Mariotte et le volume d'eau obtenu par intégration des courbes $\theta(x, t)$, au même temps t.

3. Des résultats partiels sont reportés sur les quatre figures jointes. On trouvera sur la figure 1 la répartition des profils hydriques pour

l'écoulement horizontal, et sur les trois autres, les variations du débit unitaire q, pour chaque teneur en eau, en fonction du gradient de teneur en eau $\partial\theta/\partial x$ (obtenus à partir des profils hydriques), dans les trois cas considérés.

En comparant les lois $q(\theta, \partial\theta/\partial x)$ à l'équation (1) on voit que :

3.1. L'équation (1) est vérifiée pour l'écoulement horizontal et la remontée capillaire (relation linéaire). Il s'ensuit que, pour un cycle donné, K et $\partial\Phi/\partial\theta$ sont des fonctions uniques de la teneur en eau. Ceci est particulièrement vrai pour le terme $\partial\Phi/\partial\theta$ qui est prépondérant. Dans le cas

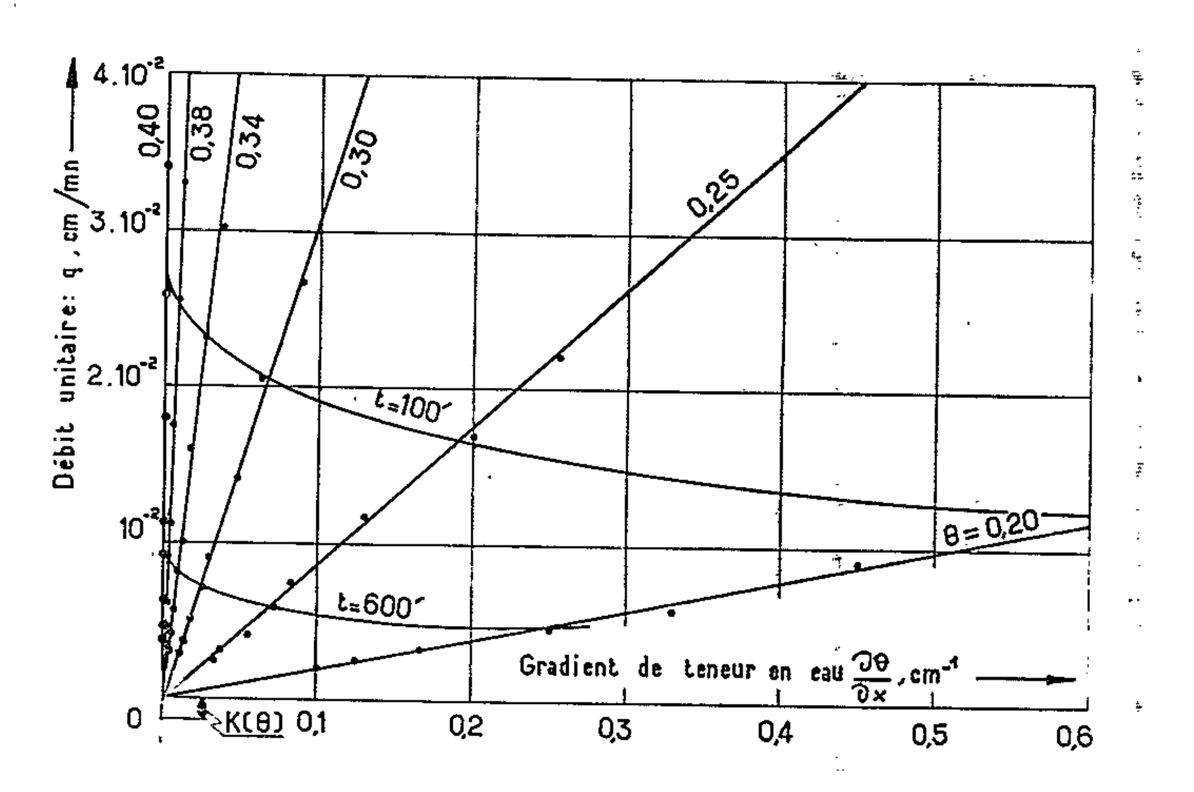


Fig. 3. — Débit unitaire q en fonction de $\partial\theta/\partial x$ pour la remontée capillaire.

de la remontée capillaire, on obtient ainsi, en prenant pour $\partial\Phi/\partial\theta$ les valeurs données par la courbe de succion :

θ (%)	40	38	36	34	30	25	20
$10^2 \dfrac{\partial\Phi}{\partial\theta}$ (cm)		8,8	9,2	10,9	11,9	14,5	80
10^{-4}K (cm/mn)	35	24	16	8,3	2,6	0,6	0,2

L'importance du terme K dans l'équation (1) est très faible. En se reportant à la figure 3, pour la remontée capillaire, on voit que les droites $q = -D(\partial\theta/\partial x) - K$ passent très près de l'origine, l'influence du terme $D(\partial\theta/\partial x)$ étant toujours plus importante que celle de K.

3.2. Pour l'infiltration verticale (*fig.* 4) la relation $q = f(\theta, \partial\theta/\partial x)$ n'est pas linéaire, et l'hypothèse D et K constants n'est pas vérifiée. Si l'on admet que $K(\theta)$ reste du même ordre de grandeur pendant l'écoulement, D doit sensiblement diminuer. Cela est particulièrement remarquable pour les fortes teneurs en eau; pour $\theta = 36$ % et $t = 3600$ mn, la valeur de D est égale à 30 % de la valeur initiale D_0. Pour de faibles teneurs en eau D/D_0 atteint 50 %. De toute façon $K(\theta)$ ne peut dans ce cas qu'augmenter, s'il varie, ce qui aggrave encore ce phénomène.

4. On peut expliquer les résultats obtenus en admettant que, pour l'infiltration verticale, l'écoulement s'effectue, sous l'influence de la gravité, des gros pores vers les plus fins. On a ainsi une importante redistribution de l'eau entre les gros pores et les plus fins. Pour le sol étudié, les profils hydriques sont, dans le cas d'une infiltration verticale, plus comprimés que dans d'autres cas (D = Cte et $\partial\Phi/\partial\theta$ = Cte). Mais le fort gradient de teneur en eau observé conduit à un gradient de pression plus faible. La variation de D provient surtout de la modification de la courbe $\Phi(\theta)$, [D = K $(\partial\Phi/\partial\theta)$], du fait de l'écoulement privilégié par les gros pores, suivi de redistribution. La variation de la pression de l'air peut également

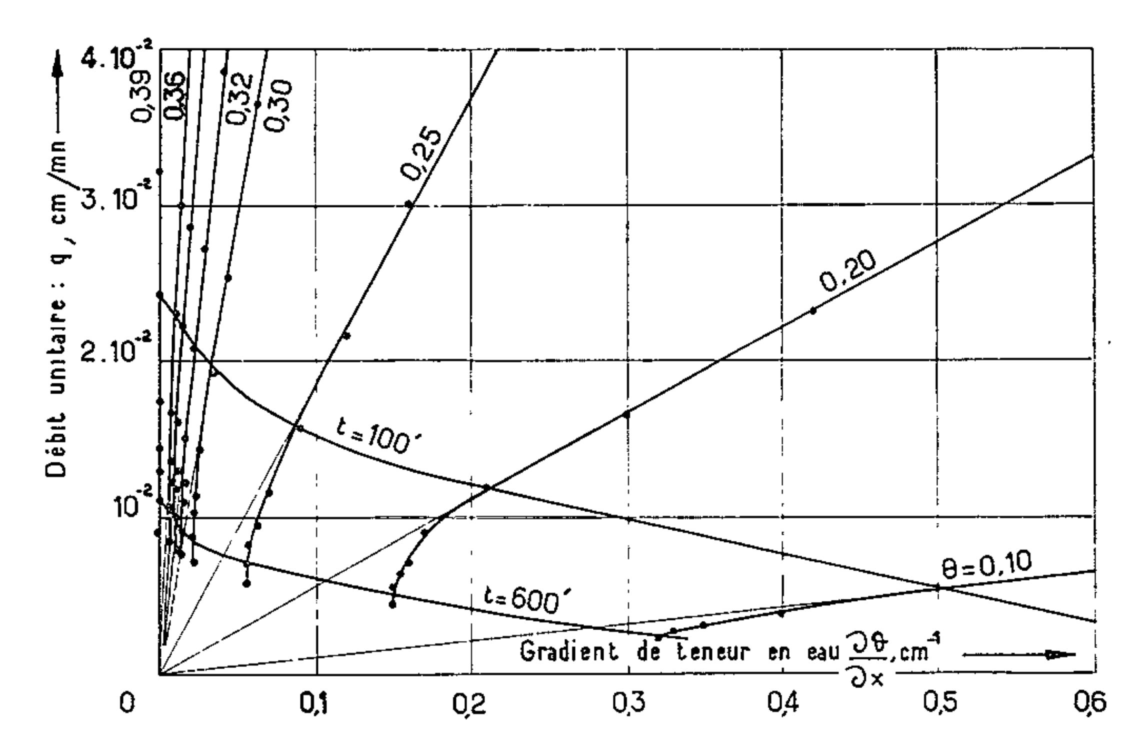


Fig. 4. — Débit unitaire q en fonction de $\partial\theta/\partial x$ pour l'infiltration verticale.

avoir un certain rôle. De ce fait, l'application de la loi $\Phi(\theta)$ obtenue par le tensiomètre à un problème d'infiltration verticale peut fausser les résultats de calcul.

5. On peut déduire de la comparaison de l'importance des forces capillaires et gravitaires que D = Cte est valable pour l'écoulement horizontal et la remontée capillaire, pour un sol plus fin.

Pour l'infiltration verticale, la variation de D peut ne pas être sensible pour les sols beaucoup plus fins et, au contraire, beaucoup plus importante pour les sols plus grossiers. Dans ce dernier cas, particulièrement s'il existe des voies privilégiées, l'effet de la gravité peut augmenter sensiblement les valeurs de K pour les faibles teneurs en eau. Les profils hydriques peuvent alors être plus étendus que ceux qu'on aurait avec D et K constants.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) A. Klute, *Soil Science*, 73, n° 2, 1952.
(2) Davidson, Biggar et Nielsen, *Geophys. J. Res.*, 68, n° 16, 1963.

(Institut de Mécanique, Faculté des Sciences, Grenoble, Isère.)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur une solution exacte de l'équation d'écoulements coniques.* Note (*) de M. **Paul-Emile Lemonnier**, transmise par M. Henri Villat.

L'intégration exacte de l'équation d'un écoulement homogène d'ordre zéro en vitesses et pression permet d'introduire trois paramètres essentiels dont certaines valeurs conduisent à un écoulement de retour qui n'existe pas dans les solutions simplifiées jusqu'ici présentées.

Notations :

x, y, coordonnées axiale et radiale;

$\xi = y/x$, variable réduite;

ψ, pseudo-fonction de courant;

u, v, w, composantes axiale, tangentielle et radiale des vitesses;

$P = (1/2)\,(\psi_e x/\rho V_e^2)\,(\partial p/\partial x)$, paramètre de pression;

$\varphi = v_e/u_e$; $\theta = 1 - (w_e/u_e\xi_e)$, conditions aux limites réduites;

A, B, C, paramètres définis dans le texte.

Indices : e, limite extérieure du tourbillon; o, limite intérieure de la solution.

1. L'étude de l'écoulement incompressible autour d'une aile en delta et plus particulièrement l'étude de l'éclatement des tourbillons d'extrados conduit à chercher un schéma simplifié de l'écoulement. Hall (1) a proposé d'essayer de trouver, pour un seul tourbillon, un écoulement à champ de vitesse conique. L'introduction d'une pseudo-fonction de courant permet alors de ramener le problème à une équation différentielle du second ordre non linéaire avec second membre. L'adjonction d'une hypothèse supplémentaire, à savoir champ de pression également conique, simplifie encore le problème en conduisant à une équation linéaire. Hall (1) a résolu une équation simplifiée en supposant le tourbillon élancé. Le même auteur (2) signale que l'équation non simplifiée est intégrable mais conduit à une solution très compliquée, surtout en ce qui concerne les composantes de vitesse. En fait, l'intégration conduit à une solution relativement simple et permet une discussion de base du problème faisant apparaître des solutions originales.

2. Avec les notations ci-dessus, les équations d'Euler pour un écoulement incompressible à champ de vitesse conique conduisent, par introduction d'une fonction ψ définie par

$$u = v_e\psi_e^{-\frac{1}{2}}\left(2\psi + \xi\frac{d\psi}{d\xi}\right); \qquad w = v_e\psi_e^{-\frac{1}{2}}\xi^2\frac{d\psi}{d\xi}$$

à l'équation différentielle (1)

$$\xi^2(1+\xi^2)\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \xi(3+2\xi^2)\,\psi\frac{d\psi}{d\xi} + \frac{\psi}{2} = P.$$

L'hypothèse d'un champ de pression conique est équivalente à la condition $P = 0$. Pour $\psi \neq 0$, l'équation ci-dessus se simplifie alors en

$$\xi^2(1+\xi^2)\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \xi(3+2\xi^2)\frac{d\psi}{d\xi} + \frac{1}{2} = 0.$$

Le changement de fonction $f(\xi) = d\psi/d\xi$ permet une première intégration par méthode de variation de la constante donnant

$$f(\xi) = \frac{1}{2\xi^3} + C_1\frac{\sqrt{1+\xi^2}}{\xi^3}.$$

Une seconde intégration conduit ensuite à

$$\psi = -\frac{1}{4}\frac{1}{\xi^2} + C_1\left(\frac{\sqrt{1+\xi^2}}{2\xi^2} + \frac{1}{2}\operatorname{Log}\frac{1+\sqrt{1+\xi^2}}{\xi}\right) + C_2,$$

C_1 et C_2 sont des constantes à déterminer par les conditions aux limites :

$$u = u_e \quad \text{et} \quad w = w_e \qquad \text{pour} \quad \xi = \xi_e.$$

En introduisant les paramètres $\varphi = v_e/u_e$ et $\theta = 1 - (w_e/u_e\xi_e)$, on obtient pour la fonction ψ et les vitesses

$$\frac{\psi}{\psi_e} = 1 + \frac{1}{\theta^2}\frac{\psi^2}{\xi_e^2}\left(1 - \frac{\xi_e^2}{\xi^2}\right) + \frac{1}{\theta^2}\left[\theta(1-\theta) - \frac{\varphi^2}{\xi_e^2}\right]\left(1 - \frac{\xi_e^2}{\xi^2}\sqrt{\frac{1+\xi^2}{1+\xi_e^2}}\right)$$
$$+ \frac{1}{\theta^2}\left[\theta(1-\theta) - \frac{\varphi^2}{\xi_e^2}\right]\frac{\xi_e^2}{\sqrt{1+\xi_e^2}}\operatorname{Log}\left(\frac{\xi}{\xi_e}\,\frac{1+\sqrt{1+\xi_e^2}}{1+\sqrt{1+\xi^2}}\right),$$

$$\frac{u}{u_e} = 1 + \frac{1}{\theta}\,\frac{\xi_e^2}{\sqrt{1+\xi_e^2}}\left[\theta(1-\theta) - \frac{\varphi^2}{\xi_e^2}\right]\operatorname{Log}\left(\frac{\xi}{\xi_e}\,\frac{1+\sqrt{1+\xi_e^2}}{1+\sqrt{1+\xi^2}}\right)$$

$$\left(\frac{v}{v_e}\right)^2 = \frac{\psi}{\psi_e},$$

$$\frac{w}{w_e} = \frac{1}{\theta(1-\theta)}\left\{\frac{\varphi^2}{\xi_e^2} + \left[\theta(1-\theta) - \frac{\varphi^2}{\xi_e^2}\right]\sqrt{\frac{1+\xi^2}{1+\xi_e^2}}\right\}\frac{\xi_e}{\xi}.$$

3. La discussion de cette solution générale, pour $\theta > 0$, est facilitée par la considération des paramètres

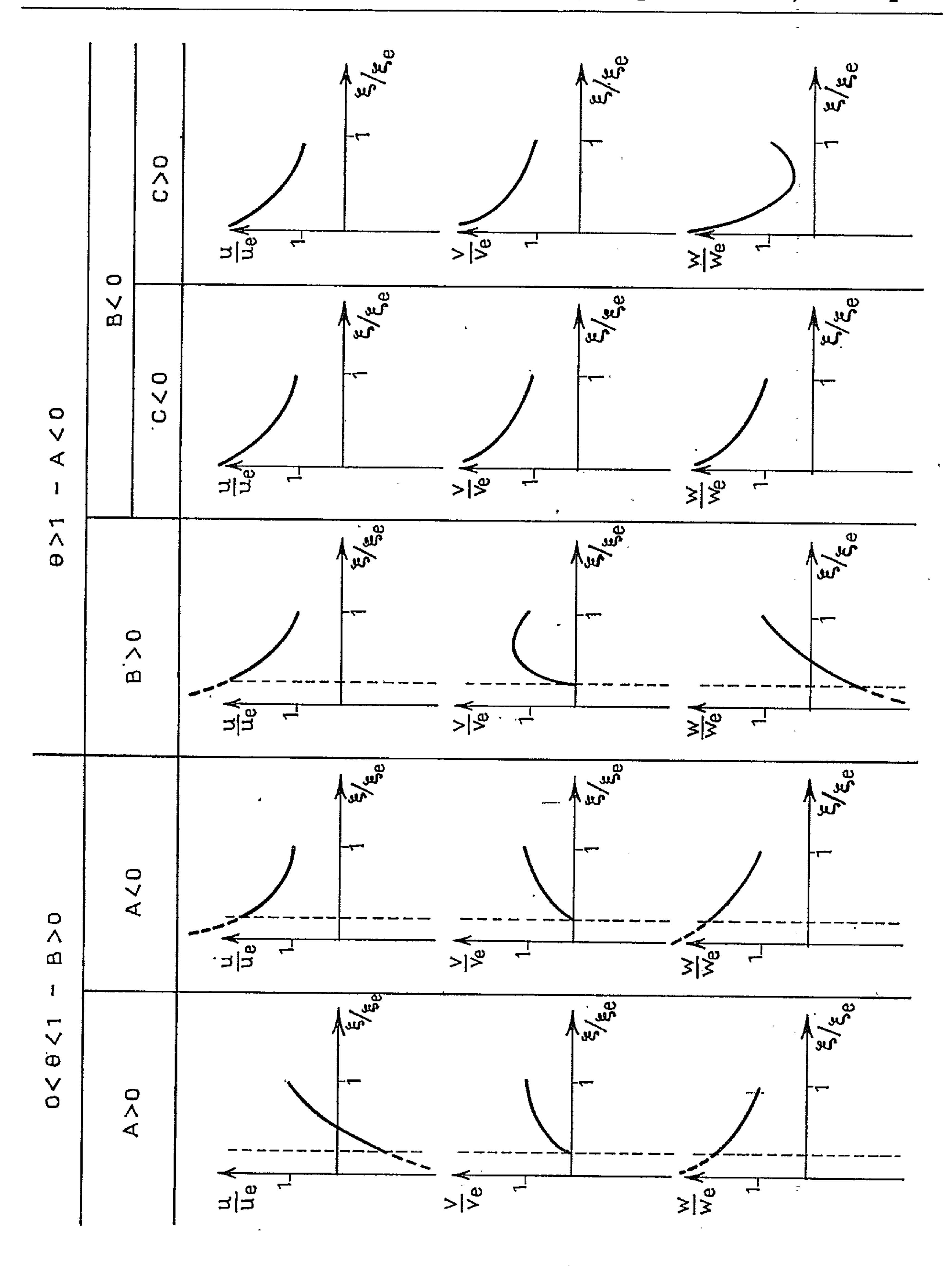
$$A = \theta(1-\theta) - \frac{\varphi^2}{\xi_e^2},$$

$$B = \frac{\varphi^2}{\xi_e^2} + \frac{A}{\sqrt{1+\xi_e^2}} = \frac{\varphi^2}{\xi_e^2} + \left[\theta(1-\theta) - \frac{\varphi^2}{\xi_e^2}\right]\frac{1}{\sqrt{1+\xi_e^2}},$$

$$C = \varphi^2 + \theta(1-\theta).$$

Le résultat de la discussion est schématisé dans le tableau ci-après. On voit que $\theta = 1$ constitue la limite entre deux types de solutions :

— pour $0 < \theta < 1$, seul le profil u/u_e peut changer le sens de sa concavité;



— pour $\theta > 1$, le profil u/u_e a toujours le même type de concavité mais les profils secondaires v/v_e et w/w_e changent simultanément le sens de leur concavité.

Il est à noter que pour $B > 0$, il existe une valeur ξ_0, avec $0 < \xi_0/\xi_e < 1$ pour laquelle ψ/ψ_e s'annule; l'intégration proposée n'est alors plus valable pour $\xi \leq \xi_0$.

Si l'on veut des solutions sans singularité du type source sur l'axe du tourbillon $\xi/\xi_e = 0$, il faut que w/w_e y reste fini. L'expression obtenue pour w/w_e montre qu'il faut alors respecter la condition $B = 0$ et la solution prend la forme

$$\frac{u}{u_e} = 1 - \frac{\varphi^2}{\theta} \operatorname{Log}\left(\frac{\xi}{\xi_e} \frac{1+\sqrt{1+\xi_e^2}}{1+\sqrt{1+\xi^2}}\right),$$

$$\left(\frac{v}{v_e}\right)^2 = \frac{\psi}{\psi_e} = 1 + \frac{\varphi^2}{\xi_e^2 \theta^2}\left(1-\sqrt{1+\xi_e^2}\right) - \frac{\varphi^2}{\xi_e^2 \theta^2} \frac{\xi_e^2}{\xi^2}\left(1+\sqrt{1+\xi^2}\right) - \frac{\varphi^2}{\theta^2} \operatorname{Log}\left(\frac{\xi}{\xi_e} \frac{1+\sqrt{1+\xi_e^2}}{1+\sqrt{1+\xi^2}}\right),$$

$$\frac{w}{w_e} = \frac{\xi_e}{\xi}\left(1-\sqrt{1+\xi^2}\right) \frac{\varphi^2}{\theta(1-\theta)\,\xi_e^2}.$$

Si l'on considère ξ_e comme infiniment petit du premier ordre, cas du tourbillon élancé, la solution générale et la solution particulière sans singularité permettent de retrouver, après développement limité, les résultats de Hall [(1), (2)] obtenus par l'hypothèse de l'élancement.

4. On voit que l'intégration du problème conique non simplifié conduit à une solution formelle relativement simple et permet notamment de prévoir la possibilité d'un écoulement de retour au voisinage de l'axe du tourbillon, écoulement qui n'est pas prévu par la solution de l'équation simplifiée.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) M. G. Hall, *On the vortex associated with flow separation from a leading edge of a slender wing*, R. A. E. T. N. 2629, 1959.

(2) M. G. Hall, *Fluid Mech.*, 11, Part. 2, 1961, p. 209.

(Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

HYDRAULIQUE. — *Méthode de résolution des réseaux maillés.*
Note de MM. **Yves Labye** et **Jean Nougaro**, transmise par M. Léopold Escande.

Considérons un réseau absolument quelconque schématisé par la figure 1. Les sens de circulation des tronçons 1, 2, ..., n sont définis par les flèches. Les nœuds notés A, B, ..., M peuvent être munis de prises. Les débits d'entrée et de sortie q et Q sont connus. Fixons les débits Q_1 et Q_2. L'équilibre en M donne immédiatement Q_3. Supposons $Z_M = 0$ (ceci est toujours possible en prenant cette valeur comme base). Les valeurs de Q_1 et Q_2 donnent ainsi Q_3. On peut ainsi calculer Z_A, Z_B et Z_C puis en déduire les

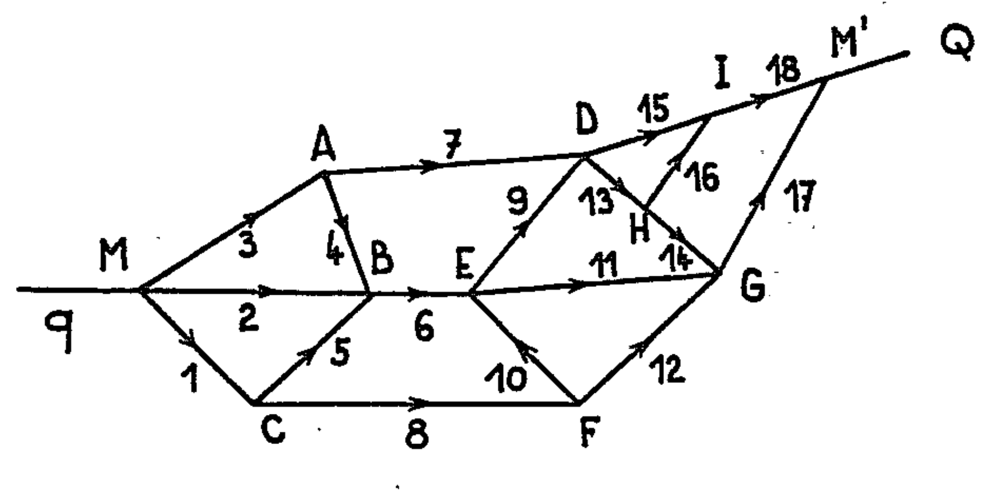


Fig. 1.

valeurs de $Z_B - Z_A$ et $Z_B - Z_C$. On peut alors calculer Q_4 et Q_5 puis Q_7 et, par conséquent, Z_D. Le calcul se poursuit de proche en proche. Il se peut qu'en un point tel que G, l'équilibrage ne puisse pas être réalisé pour les charges. On poursuit toutefois le calcul avec une des valeurs trouvées. On peut toujours en se donnant un débit intermédiaire tel que Q_{13} par exemple arriver à la fin avec deux débits Q_{17} et Q_{18} tels que $Q_{17} + Q_{18} = Q$. Ceci peut nécessiter une retouche dans le calcul intermédiaire.

Cette méthode permet donc d'assurer assez facilement l'équilibrage des nœuds en ce qui concerne les débits. Pour les charges nous aurons certainement quelques tronçons 1, 2, ..., n déséquilibrés. Nous dirons simplement que le degré d'hyperstaticité du réseau est 1, 2, ..., n ou qu'il y a 1, 2, ..., n débits indépendants. Considérons par exemple Q_8, Q_{10}, Q_{11}, Q_{14} et Q_{17}, on fait entrer en G et sortir en F un débit algébrique Q'_{12} (*fig.* 2). Le débit du tronçon 12 devient $Q_{12} - Q'_{12}$. On détermine Q'_{12} pour satisfaire à l'équation

$$J_{12}(Q_{12} - Q'_{12}) = J_{12} Q_{12} + Z_{G_1} - Z_{G_2},$$

Z_{G_1} et Z_{G_2} constituant les deux valeurs de charge trouvées en G et qui constituent précisément le déséquilibre.

L'équation précédente a toujours une et une seule racine Q'_{12} puisque $J_i(Q_i)$ est une fonction monotone de Q_i, qui varie de $-\infty$ à $+\infty$ lorsque Q_i varie de $-\infty$ à $+\infty$ $[J'_i(Q_i) > 0]$. On a donc alors $Z_G = Z_{G_1}$.

On opère de même pour les tronçons qui ne sont pas en équilibre. On peut ainsi obtenir des débits tels que Q'_{12}, Q'_{16}, Q'_{18} qui rétablissent l'équilibre complet du réseau (*fig.* 3).

En adoptant la méthode que nous avons proposée dans une Note récente, on peut déterminer toutes les quantités dQ_i/dQ'_{12} et, par suite, $Q_i(Q'_{12})$ en supposant que nous fassions varier ce débit. Cette variation est d'ailleurs monotone par décroissance de (Q'_{12}) jusqu'à la valeur zéro. Lorsqu'on a pu réaliser $Q'_{12} = Q'_{16} = Q'_{18} = 0$, les valeurs Q_i obtenues donnent la solution

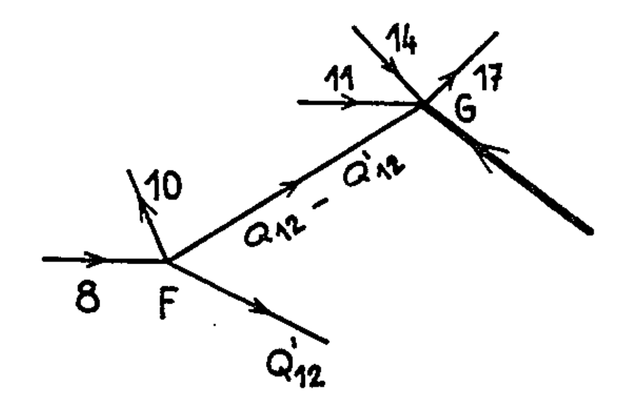


Fig. 2.

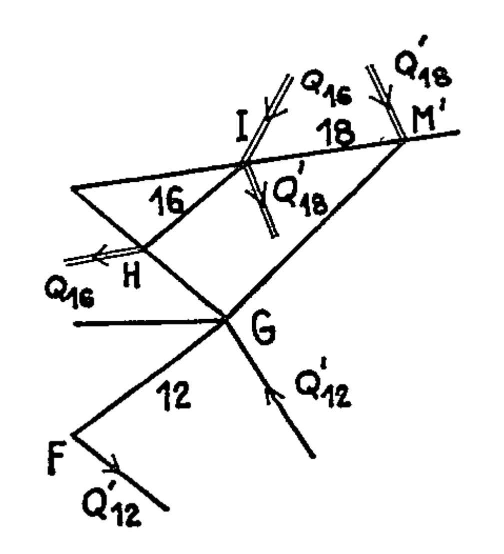


Fig. 3.

du problème. Il est à noter que lorsque Q'_j varie (ici $j = 12, 16, 18$), tous les Z_p croissent ou décroissent ensemble. Il n'y a pas de problème de convergence et l'on peut obtenir la précision qu'on désire.

Cette méthode semble assez rapide. Elle peut d'ailleurs entrer en compétition avec la méthode classique Hardy-Cross lorsque le nombre de mailles est élevé.

Nous pensons intéressant de fournir une interprétation physique de la modification du débit d'une prise. On supposera que la modification est assez lente pour qu'il ne se produise pas de coup de bélier. Si le débit d'une prise K varie de Q_{K_1} à Q_{K_2}, l'expérience montre que l'équilibre est très vite rétabli. On peut donc considérer que le niveau des réservoirs n'ont pas varié. On se retrouve ainsi dans le cas d'un réseau muni de réservoirs à niveau constant.

(*Laboratoire de l'Institut de Mécanique des Fluides,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Étude des singularités rencontrées dans les problèmes d'équilibre limite.* Note de MM. **Julien Kravtchenko** et **Robert Sibille**, présentée par M. Albert Caquot.

L'équilibre-limite, dans le plan vertical, des milieux, homogènes, pesants, obéissant à la loi de Coulomb est décrit en coordonnées polaires adimensionnelles par le système :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &(1+\sin\rho\cos 2\psi)\frac{\partial\sigma}{\partial r} - 2\sigma\sin\rho\sin 2\psi\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r}\sin\rho\sin 2\psi\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\\ &\qquad + \frac{2}{r}\sigma\sin\rho\cos 2\psi\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{2}{r}\sigma\sin\rho\cos 2\psi = \cos\theta,\\ &\sin\rho\sin 2\psi\frac{\partial\sigma}{\partial r} + 2\sigma\sin\rho\cos 2\psi\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r}(1-\sin\rho\cos 2\psi)\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\\ &\qquad + \frac{2}{r}\sigma\sin\rho\sin 2\psi\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{2}{r}\sigma\sin\rho\sin 2\psi = -\sin\theta, \end{aligned}\right.$$

où : σ = contrainte moyenne fictive adimensionnelle; on pose : $\psi = \varphi - \theta$, où φ est l'angle de la contrainte principale majeure avec Ox et où ρ est l'angle de frottement interne.

Notons que des extensions peuvent être faites aux milieux soumis à l'action de force de masse fonctions analytiques du point.

On trouvera en ([1]) de nombreux problèmes concrets dont les solutions comportent des singularités ponctuelles. Citons, à titre d'exemples les problèmes de talus, de murs de soutènement, de fondations en milieux cohérents, résolus au moyen d'une singularité du type de Prandtl pour certaines valeurs des paramètres, et des problèmes analogues en milieux pulvérulents où les solutions sont construites, dans des cas particuliers traités en ([1]), avec des singularités d'un type différent.

Nous nous proposons ici de faire une étude générale et rigoureuse de ces singularités ponctuelles. On retrouvera ainsi par une voie naturelle des résultats en partie déjà connus [*cf.* ([2]) et ([3])]. Mais on obtient, de plus, des résultats nouveaux et on rattache ainsi l'étude des singularités utilisées à une même théorie. Notons que l'extension au cas de révolution ne soulève pas de difficultés de principe, encore que les calculs deviennent plus compliqués [*cf.* ([4])].

Plaçant la singularité à l'origine, $r = 0$, nous étudions les solutions $\sigma(r, \theta)$ et $\psi(r, \theta)$ de (1), possédant les propriétés suivantes :

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0(\theta) + r\sigma_1(\theta) + r^2\sigma_2(\theta) + \ldots + r^n\sigma_n(\theta) + \ldots,\\ \psi &= \psi_0(\theta) + r\psi_1(\theta) + \ldots + r^n\psi_n(\theta) + \ldots, \end{aligned}\right.$$

où, par hypothèse :

$\sigma_n(\theta)$ et $\psi_n(\theta)$ sont analytiques et régulières en θ pour $\theta_1 \leqq \theta \leqq \theta_2$, avec $0 < \theta_2 - \theta_1 < 2\pi$.

Portant (2) dans (1) on montre que l'ensemble des termes en $1/r$ des premiers membres s'écrit :

$$(3)\quad \begin{cases} \dfrac{1}{r}\left(\sin\rho\cos 2\psi_0 \dfrac{d\sigma_0}{d\theta} + 2\sigma_0 \sin\rho\cos 2\psi_0 \dfrac{d\psi_0}{d\theta} + 2\sigma_0 \sin\rho\cos 2\psi_0\right), \\ \dfrac{1}{r}(1-\sin\rho\cos 2\psi_0)\dfrac{d\sigma_0}{d\theta} + 2\sigma_0\sin\rho\sin 2\psi_0 \dfrac{d\psi_0}{d\theta} + 2\sigma_0 \sin\rho\sin 2\psi_0). \end{cases}$$

Les crochets de (3) étant indépendants de r, la solution du type (2) ne peut exister que si :

$$(4)\quad \begin{cases} \sin\rho\sin 2\psi_0 \dfrac{d\sigma_0}{d\theta} + 2\sigma_0\sin\rho\cos 2\psi_0\left(1+\dfrac{d\psi_0}{d\theta}\right) = 0, \\ (1-\sin\rho\cos 2\psi_0)\dfrac{d\sigma}{d\theta} + 2\sigma_0\sin\rho\sin 2\psi_0\left(1+\dfrac{d\psi_0}{d\theta}\right) = 0, \end{cases}$$

ce qui entraîne :

$$(5)\quad (\sin\rho - \cos 2\psi_0)\frac{d\sigma_0}{d\theta} = 0.$$

Dès lors, deux cas sont possibles :

a. $\psi_0 \neq \pm\mu$; alors $d\sigma_0/d\theta = 0$ et $\sigma_0(\theta) = C$,
si $C \neq 0$, on montre que $\psi_0 = -\theta + \theta_0$,
si $C = 0$, ψ_0 est indéterminé.

b. $\psi_0 = \pm\mu$; alors (3) se réduit à :

$$\sigma_0 \pm 2\sigma_0 \,\mathrm{tg}\,\rho . \theta = C_1.$$

On montre que :

1° dans le cas *a*, avec $C \neq 0$, l'origine est un point ordinaire;

2° dans le cas *b* la singularité n'est autre que celle de Prandtl, étudiée en (2) et (3).

Il reste à discuter le cas *a* avec $\sigma_0(\theta) = 0$. En portant (2) dans (1), on obtient un système différentiel dont les premiers membres sont des séries entières en r.

En annulant les termes indépendants de r on trouve

$$\sin\rho\sin 2\psi_0 \frac{d\sigma_1}{d\theta} + 2\sigma_1\sin\rho\cos 2\psi_0\frac{d\psi_0}{d\theta} + (1 - 3\sin\rho\cos 2\psi_0) = \cos\theta,$$

$$(1-\sin\rho\cos 2\psi_0)\frac{d\sigma_1}{d\theta} + 2\sigma_1\sin\rho\sin 2\psi_0\frac{d\psi_0}{d\theta} + 3\sigma_1\sin\rho\sin 2\psi_0 = \sin\theta,$$

système différentiel qui définit $\sigma_1(\theta)$ et $\psi_0(\theta)$ et qui a déjà été formé par Sokolovski.

En annulant les coefficients des termes en $r, r^2, \ldots$, on obtiendra successivement les systèmes différentiels qui définissent $\sigma_2(\theta)$ et $\psi_1(\theta)$, puis $\sigma_3(\theta)$ et $\psi_2(\theta)$, etc.

On notera que :

$$\sigma = r\sigma_1(\theta), \qquad \psi = \psi_0(\theta)$$

est une solution exacte de (1). Mais ce résultat de Sokolovski apparaît maintenant comme un cas particulier de solutions plus générales du type :

$$\sigma = \sum_1^\infty r^n \sigma_n(\theta),$$

$$\psi = \sum_1^\infty r^{n-1} \psi_{n-1}(\theta).$$

Nous avons explicité les systèmes différentiels définissant par récurrence le couple de fonctions $\sigma_n(\theta)$ et $\psi_{n-1}(\theta)$ pour $n = 2$ et 3. Ces systèmes s'intègrent numériquement. On peut ainsi résoudre numériquement de nombreux problèmes (murs de soutènement courbes, fondations, etc.) avec surface libre non chargée.

(1) V. V. Sokolovski, *Statics of Granular Media*, Pergamon Press, 1965.

(2) J. Kravtchenko et R. Sibille, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3297.

(3) E. Dembicki, J. Kravtchenko et R. Sibille, *Journal de Mécanique*, 3, no 3, septembre 1964.

(4) R. Sibille, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 75.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble, 46, av. Félix-Viallet, Grenoble, Isère.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Deux propriétés isopérimétriques des membranes homogènes rectangulaires.* Note de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

Un « quadrilatère » Q (dans le plan ou sur une surface de Riemann) est un domaine de Jordan sur la frontière duquel on a désigné quatre points A, B, C, D; nous considérons une membrane vibrante inhomogène sur Q, fixée seulement le long d'un « côté » $\widehat{AB}$, ou bien le long de deux « côtés » adjacents $\widehat{AB}$ et $\widehat{BC}$.

1. Soit Q_z un « quadrilatère » ABCD de module $\mu = \mu_{\widehat{AB},\widehat{CD}}$; il existe un rectangle $R_\zeta(\tilde{A}\tilde{B}\tilde{C}\tilde{D})$ conformément équivalent : $0 < \xi < a$, $0 < \eta < b$; $\tilde{A} = 0$, $\tilde{B} = a$, $\tilde{C} = a + ib$, $\tilde{D} = ib$; $\mu = b/a$. Soit $\zeta(z)$ cette représentation conforme ($\zeta = \xi + i\eta$).

Nous considérons, sur Q_z, la vibration fondamentale d'une membrane inhomogène de masse spécifique $\rho(z)$: $\Delta u + \lambda\rho u = 0$; masse totale $M = \iint_{Q_z} \rho\, dx\, dy$.

Première condition aux limites : la membrane est fixée le long de l'arc $\widehat{AB}$, libre sur le reste du contour; soit $\lambda_{\widehat{AB}}$ sa première valeur propre.

Seconde condition aux limites : la membrane est fixée sur $\widehat{CD}$, libre ailleurs; soit $\lambda_{\widehat{CD}}$ sa première valeur propre.

Nous allons démontrer l'inégalité

$$\left(\frac{1}{\lambda_{\widehat{AB}}} + \frac{1}{\lambda_{\widehat{CD}}}\right)\frac{1}{M} \geqq \frac{8}{\pi^2}\mu. \tag{1}$$

Dans R_ζ, nous avons les fonctions propres

$$\tilde{u}_{\tilde{A}\tilde{B}}(\zeta) = \sin\frac{\pi\eta}{2b} \quad \text{et} \quad \tilde{u}_{\tilde{C}\tilde{D}}(\zeta) = \cos\frac{\pi\eta}{2b};$$

soient v_{AB} et v_{CD} leurs transplantées :

$$v_{AB}(z) = \tilde{u}_{\tilde{A}\tilde{B}}(\zeta(z)) \quad \text{et} \quad v_{CD}(z) = \tilde{u}_{\tilde{C}\tilde{D}}(\zeta(z)); \quad v_{AB}^2 + v_{CD}^2 \equiv 1;$$

l'intégrale de Dirichlet étant un invariant conforme,

$$D(v_{AB}) = D(\tilde{u}_{\tilde{A}\tilde{B}}) = \frac{\pi^2}{4b^2}\,\frac{ab}{2} = \frac{\pi^2}{8\mu} = D(\tilde{u}_{\tilde{C}\tilde{D}}) = D(v_{CD}).$$

En vertu du principe de Rayleigh, nous avons donc

$$\frac{1}{\lambda_{\widehat{AB}}} + \frac{1}{\lambda_{\widehat{CD}}} \geqq \frac{\iint_{Q_z} \rho(z)\, v_{AB}^2\, dx\, dy}{D(v_{AB})} + \frac{\iint_{Q_z} \rho(z)\, v_{CD}^2\, dx\, dy}{D(v_{CD})} = \frac{M}{\dfrac{\pi^2}{8\mu}} = M\frac{8}{\pi^2}\mu.$$

C. Q. F. D.

On a l'égalité, notamment, si Q_z est un rectangle R et si $\rho = \text{Cte}$, car alors

$$\lambda_{\widehat{AB}} = \lambda_{\widehat{CD}} = \left(\frac{\pi}{2b}\right)^2 \frac{1}{\rho} = \frac{\pi^2}{4\mu M}.$$

L'inégalité (1) *est donc isopérimétrique.*

2. Autres conditions aux limites : la même membrane inhomogène sur Q_z est fixée à la fois le long des arcs-frontière $\widehat{AB}$ et $\widehat{BC}$, libre sur le reste du contour; soit $\lambda_{\widehat{ABC}}$ sa première valeur propre. On démontre sans peine l'inégalité

$$(2)\qquad \left(\frac{1}{\lambda_{\widehat{ABC}}} + \frac{1}{\lambda_{\widehat{BCD}}} + \frac{1}{\lambda_{\widehat{CDA}}} + \frac{1}{\lambda_{\widehat{DAB}}}\right)\frac{1}{M} \geq \frac{16}{\pi^2\left(\mu + \frac{1}{\mu}\right)},$$

en appliquant le principe de Rayleigh aux fonctions v_{ABC}, ... transplantées de $\tilde{u}_{\xi\eta\zeta} = \cos(\pi\xi/2a)\,\sin(\pi\eta/2b)$, ..., et en utilisant le fait que

$$v^2_{ABC} + v^2_{BCD} + v^2_{CDA} + v^2_{DAB} \equiv 1.$$

On a de nouveau l'égalité dans (2) pour toute membrane rectangulaire homogène R, car alors

$$\lambda_{\widehat{ABC}} = \ldots = \frac{\pi^2}{4}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right)\frac{1}{\rho} = \frac{\pi^2}{4M}\left(\mu + \frac{1}{\mu}\right).$$

L'inégalité (2) *est donc isopérimétrique.*

Remarque 1. — Toutes nos inégalités restent valables si la masse M est, entièrement ou partiellement, répartie sur des arcs de courbes, notamment sur la frontière du domaine. (Si toute la masse est sur l'arc-frontière $\widehat{AB}$, $\lambda_{\widehat{AB}} = \infty$ ainsi que $\lambda_{\widehat{ABC}}$ et $\lambda_{\widehat{DAB}}$.)

Remarque 2. — Les membranes rectangulaires homogènes ne sont pas les seules extrémales : dans *tout* quadrilatère Q_z, il existe une répartition de masses $\rho(z)$ réalisant l'égalité dans (1) et dans (2); elle est déterminée par l'application conforme de Q_z sur un rectangle.

3. Quelques corollaires. — (*a*) En vertu de (1), *parmi toutes les membranes homogènes* ($\rho \equiv 1$) *en losange d'aire donnée* S, *fixées le long d'un seul côté, la membrane carrée a la plus haute fréquence fondamentale :* $\lambda_1 \leq \pi^2/4S$.

Note. — On sait en revanche que, si ces membranes sont fixées sur *tout* leur contour, la membrane carrée a la plus *basse* fréquence fondamentale [théorème de Pólya et Szegö (1), reposant sur la symétrisation de Steiner].

(*b*) Considérons une membrane carrée homogène ($\rho \equiv 1$) de côté a, fixée le long d'un arc-frontière *connexe* quelconque γ *de longueur* a; *sa fréquence fondamentale est un maximum si* γ *est un côté du carré :* $\lambda_1 \leq \pi^2/4a^2$ [cela suit de (1)]. Mais si elle est fixée le long d'un arc-frontière *connexe* γ

de longueur $2a$, *sa fréquence fondamentale est maximale si* γ *est formé de deux côtés adjacents* du carré : $\lambda_1 \leqq \pi^2/2a^2$ [cela suit de (2)].

4. Inégalité analogue pour les membranes doublement connexes. — Le *module* μ d'une couronne circulaire de rayons 1 et R sera défini par $\mu = (1/2\pi) \ln R$. — Pour une membrane inhomogène doublement connexe (dans le plan ou sur une surface de Riemann), de contours Γ et γ, de module μ et de masse totale M, nous obtenons l'*inégalité isopérimétrique*

$$(1') \qquad \left(\frac{1}{\lambda_\Gamma} + \frac{1}{\lambda_\gamma}\right)\frac{1}{M} \geqq \frac{8}{\pi^2}\mu,$$

où λ_Γ est la première valeur propre de la membrane fixée sur Γ et libre sur γ; et inversement pour λ_γ.

Une membrane homogène sur un cylindre tronqué réalise l'égalité dans (1'); mais tout domaine doublement connexe admet une répartition de masses extrémale. *Si* toute la masse est répartie sur Γ, alors $\lambda_\Gamma = \infty$ (et l'on a $\lambda_\gamma \leqq \pi^2/8\mu M$).

5. Inégalité analogue pour une dimension. — Une corde vibrante inhomogène ($u'' + \lambda\rho u = 0$), de longueur b et de masse totale $M = \int \rho\, dx$, est : soit fixée à son extrémité gauche (et libre à droite), première valeur propre λ_g; soit fixée à son extrémité droite seulement, première valeur propre λ_d; alors

$$(3) \qquad \left(\frac{1}{\lambda_g} + \frac{1}{\lambda_d}\right)\frac{1}{M} \geqq \frac{8b}{\pi^2},$$

avec l'égalité si $\rho = \mathrm{Cte}$.

(1) G. Pólya et G. Szegö, *Isoperimetric inequalities in mathematical physics*, Princeton University Press, 1951, p. 158.

(*E. T. H., Zimmer* 20 *d*, 8006 *Zürich, Suisse.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul des effets non linéaires liés à la propagation d'ondes électromagnétiques dans un plasma lorentzien homogène et isotrope.* Note (*) de MM. **Diptendu Basu**, **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous proposons ici d'appliquer les résultats de deux Notes précédentes, désignées dans la suite par (1) et (2), au calcul de divers effets non linéaires apparaissant lors de la propagation d'ondes électromagnétiques dans un plasma lorentzien homogène. Nous étudierons deux effets non linéaires importants : la démodulation (ou self-modulation) d'une onde à amplitude modulée et l'effet de modulation croisée (ou effet Luxembourg) de cette première onde sur une autre porteuse non modulée. Pour simplifier l'exposé, nous ferons les calculs en l'absence de champ magnétique (plasma isotrope), les résultats obtenus pouvant s'étendre sans difficultés de principe au cas d'un plasma anisotrope.

1. Supposons donc que nous envoyons dans un plasma lorentzien homogène et isotrope deux porteuses de fréquence ω_1 et ω_2, l'amplitude de l'onde 1 étant modulée à la fréquence $\Omega \ll \omega_1$, avec la profondeur de modulation μ_0. A l'extérieur du plasma, les champs se propagent librement et le champ électrique total est simplement la somme des deux champs partiels associés aux ondes 1 et 2. A la frontière du plasma, le champ électrique est donc donné par

$$\vec{E}_0 = \vec{E}_{01}(1 + \mu_0 \cos\Omega t)\cos\omega_1 t + \vec{E}_{02}\cos\omega_2 t. \tag{1}$$

Sous l'effet de cette perturbation électrique extérieure, une onde $\vec{E}(s, t)$ se propage dans le plasma; elle obéit à l'équation de propagation

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial s^2} = \frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \tag{2}$$

où s repère un point du plasma dans la direction de propagation. On doit avoir la condition aux limites $\vec{E}(0, t) = \vec{E}_0$.

Si les effets non linéaires étaient négligés, le principe de superposition s'appliquerait et l'onde totale dans le plasma serait encore la somme de deux ondes partielles obéissant séparément aux conditions habituelles de propagation (formule d'Appleton); en particulier, la profondeur de modulation de l'onde 1 resterait égale à μ_0, et l'onde 2 demeurerait non modulée. Mais d'après les résultats de la Note (2), nous savons que le courant $\vec{J}$ associé à un champ du type (1) se compose d'une suite de termes non linéaires rangés suivant les puissances successives des paramètres γ_1 et γ_2, les termes de puissance supérieure à 1 étant liés aux harmoniques des divers ordres de la fréquence de modulation Ω. Si l'on ne conserve

que les termes de degré 1 en γ_1 et γ_2 et si l'on néglige les termes en μ_0^2, on constate que les effets non linéaires se réduisent à une modification de la profondeur de modulation de l'onde 1 (self-modulation) et à l'apparition d'une modulation de l'onde 2 suivant la fréquence Ω. A cet ordre d'approximation, le champ à l'intérieur du plasma sera donc de la forme

$$(3)\qquad \begin{aligned}\vec{E}(s,t) &= \vec{E}_1(s,t) + \vec{E}_2(s,t)\\ &= [1+\mu_1(s)\cos(\Omega t - \Psi_1(s))]\,\vec{E}_{01}(s)\cos(\omega_1 t - \psi_1(s))\\ &\quad + [1+\mu_2(s)\cos(\Omega t - \Psi_2(s))]\,\vec{E}_{02}(s)\cos(\omega_2 t - \psi_2(s)),\end{aligned}$$

avec

$$\vec{E}_{01}(0) = \vec{E}_{01},\qquad \vec{E}_{02}(0) = \vec{E}_{02},$$

$$\mu_1(0) = \mu_0,\qquad \Psi_1(0) = \Psi_2(0) = \psi_1(0) = \psi_2(0) = \mu_2(0) = 0.$$

Les grandeurs $\mu_1(s)$, $\mu_2(s)$, $\Psi_1(s)$, $\Psi_2(s)$, $\psi_1(s)$ et $\psi_2(s)$ doivent être déterminées par l'équation de propagation (2), compte tenu des conditions aux limites précédentes.

2. Pour résoudre l'équation de propagation, nous devons calculer le courant électrique $\vec{J}$ produit dans le plasma au point s par le champ (3). A cet effet, nous utilisons l'équation de Boltzmann pour un plasma lorentzien [*cf.* ([1])] et, en appliquant les méthodes de la Note ([2]), nous obtenons, dans le cas général d'une loi d'interaction électron-molécule quelconque et en l'absence de champ magnétique extérieur [*cf.* équations (8) et (9) de ([2]), avec $\omega_B = 0$], le courant $\vec{J}$ complexe sous la forme

$$(4)\qquad \begin{aligned}\vec{J} = {} & \Big[\sigma^1\Big(1+\tfrac{1}{2}m_1 e^{i\Omega t}+\tfrac{1}{2}m_1^* e^{-i\Omega t}\Big) + (\gamma_1 m_1+\gamma_2 m_2)\,\sigma_1^{1\prime} e^{-i\Omega t}\\ &\qquad + (\gamma_1 m_1^*+\gamma_2 m_2^*)\,\sigma_{-1}^{1\prime} e^{-i\Omega t}\Big]\vec{E}'_{01} e^{i\omega_1 t}\\ & + \Big[\sigma_2\Big(1+\tfrac{1}{2}m_2 e^{i\Omega t}+\tfrac{1}{2}m_2^* e^{-i\Omega t}\Big) + (\gamma_1 m_1+\gamma_2 m_2)\,\sigma_1^{2\prime} e^{i\Omega t}\\ &\qquad + (\gamma_1 m_1^*+\gamma_2 m_2^*)\,\sigma_{-1}^{2\prime} e^{-i\Omega t}\Big]\vec{E}'_{02} e^{i\omega_2 t}\end{aligned}$$

où l'on a posé

$$(5)\qquad m_1 = \mu_1(\cos\Psi_1 + i\sin\Psi_1),\qquad \vec{E}'_{01} = \vec{E}_{01}(s)\,(\cos\psi_1 + i\sin\psi_2)$$

et des expressions analogues pour m_2 et $\vec{E}'_{02}$. Dans le cas particulier du modèle boule de billard et pour $\Omega \ll \bar{\nu}_1$, on retrouve le courant correspondant aux formules (11) et (12) de ([2]).

En portant les expressions (3) et (4) dans l'équation de propagation (2) et en identifiant à zéro les coefficients des exponentielles $e^{i\omega_1 t}$, $e^{i(\omega_1+\Omega)t}$, $e^{i(\omega_1-\Omega)t}$ et des exponentielles correspondantes en ω_2, on obtient pour l'onde 1 le système d'équations

$$(6_1)\qquad \frac{d^2 E'_{01}}{ds^2} + \frac{\omega_1^2}{c^2}E'_{01} = i\frac{4\pi\omega_1}{c^2}\sigma^1 E'_{01},$$

$$(6_2)\qquad \frac{d^2(E'_{01}m_1)}{ds^2}\ \frac{\omega_1^2}{c^2}E'_{01}m_1 = i\frac{4\pi\omega_1}{c^2}[\sigma^1 m_1 + 2\sigma_1^{1\prime}(\gamma_1 m_1+\gamma_2 m_2)]\,E'_{01}$$

et un système analogue pour l'onde 2. [Nous avons abandonné dans (6) la notation vectorielle en raison de l'isotropie du plasma.]

Si l'on admet que la puissance de l'onde 1 est très supérieure à celle de l'onde 2, on a $\gamma_2 \ll \gamma_1$ et l'on peut négliger dans (6) les termes en γ_2 ; on peut alors résoudre séparément le système (6) et le système relatif à l'onde 2. La résolution du système (6) permet d'expliquer et de calculer l'effet de self-modulation pour l'onde 1, et la résolution du système relatif à l'onde 2 permet de rendre compte de la modulation de l'onde 2 à la fréquence Ω (effet Luxembourg).

3. Pour résoudre le système (6), on développe le champ $E'_{01}(s)$ et les coefficients $m_1(s)$ et $m_1^*(s)$ suivant les puissances successives du petit paramètre :

$$\bar{\gamma}_1 = \frac{M e^2 E_{01}^2(0)}{6 k T m^2 \omega_1^2}. \tag{7}$$

En posant

$$\mathcal{E}_1(s) = \frac{E'_{01}(s)}{E_{01}(0)}, \qquad \xi_1 = \frac{\omega_1 s}{c}, \qquad \beta_1^2 = \left(1 - i\frac{4\pi}{\omega_1}\sigma^{1'}\right), \qquad \Theta = \frac{4\pi\sigma^{1''}}{\omega_1} \tag{8}$$

et en recherchant pour $\mathcal{E}_1$ un développement de la forme

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_1^0 + \bar{\gamma}_1 \mathcal{E}_1^1 + \ldots, \tag{9}$$

on obtient, en portant dans (6_1), les équations

$$\frac{d^2\mathcal{E}_1^0}{d\xi_1^1} + \beta_1^2 \mathcal{E}_1^0 = 0, \qquad \frac{d^2\mathcal{E}_1^1}{d\xi_1^2} + \beta_1^2 \mathcal{E}_1^1 = i\Theta \mathcal{E}_1^{0\,2} \mathcal{E}_1^{0\,*}, \qquad \ldots \tag{10}$$

qui déterminent les approximations successives de $\mathcal{E}_1$. En se servant de la condition aux limites (1) et en imposant la condition de rayonnement nul à l'infini, on calcule $\mathcal{E}_1(\xi_1)$ au premier ordre en $\bar{\gamma}_1$.

On obtient de même le coefficient de modulation $m_1(\xi_1)$ en portant dans (6_2) le développement

$$m_1(\xi_1) = m_1^0(\xi_1) + \bar{\gamma}_1 m_1^1(\xi_1) + \ldots. \tag{11}$$

En se servant de l'expression de $\mathcal{E}_1$ ainsi que de la condition aux limites $m_1(0) = \mu_0$, on calcule alors m_1^0 et m_1^1.

On obtient finalement le champ $\vec{E}_1(s, t)$ sous la forme complexe suivante :

$$\begin{aligned}\vec{E}_1(s, t) = \Bigg\{ & 1 + i\bar{\gamma}_1\Theta \frac{e^{i(\beta_1-\beta_1^*)\xi_1} - 1}{\beta_1^2 - (2\beta_1 - \beta_1^*)^2} \\ & + \frac{1}{2}\mu_0 \left[1 + i\bar{\gamma}_1\Theta\left(1 + \frac{2\sigma_1^{1'}}{\sigma^{1''}}\right)\frac{e^{i(\beta_1-\beta_1^*)\xi_1} - 1}{\beta_1^2 - (2\beta_1 - \beta_1^*)^2}\right] e^{i\Omega t} \\ & + \frac{1}{2}\mu_0 \left[1 + i\bar{\gamma}_1\Theta\left(1 + \frac{2\sigma_{-1}^{1'}}{\sigma^{1''}}\right)\frac{e^{i(\beta_1-\beta_1^*)\xi_1} - 1}{\beta_1^2 - (2\beta_1 - \beta_1^*)^2}\right] e^{-i\Omega t}\Bigg\} \vec{E}_{01}\, e^{i(\omega_1 t + \beta_1 \xi_1)},\end{aligned} \tag{12}$$

d'où l'on tire l'expression du coefficient $\mu_1(s)$. On vérifie qu'on retrouve, pour $\bar{\gamma}_1 = 0$, la profondeur de modulation initiale μ_0 et qu'à cette approximation l'effet de démodulation est proportionnel à $\bar{\gamma}_1$.

En procédant de même pour le système relatif à l'onde 2, on obtient avec des notations identiques pour le champ $\vec{E}_2(s, t)$:

$$(13)\quad \vec{E}_2(s, t) = \left[1 + i\bar{\gamma}_1\Theta' \frac{e^{i(\beta_1-\beta_1^*)\xi_1} - 1}{\beta_2^2 + \left[\beta_2^* + \frac{\omega_1}{\omega_2}(\beta_1 - \beta_1^*)\right]^2} - i\bar{\gamma}_1\mu_0\frac{4\pi}{\omega_2} \frac{e^{i(\beta_1-\beta_1^*)\xi_1} - 1}{\beta_2^2 + \left[\beta_2 + \frac{\omega_1}{\omega_2}(\beta_1 - \beta_1^*)\right]^2} (\sigma_1^{2\prime} e^{i\Omega t} + \sigma_{-1}^{2\prime} e^{-i\Omega t}) \right] \vec{E}_{02} e^{i(\omega_2 t + \beta_2\xi_2)},$$

avec

$$\Theta' = \frac{4\pi\sigma^{2''}}{\omega_2}, \qquad \beta_2^2 = \left(1 - i\frac{4\pi}{\omega_2}\sigma^{2'}\right), \qquad \xi_2 = \frac{\omega_2 s}{c}.$$

On peut tirer de (13) le coefficient de modulation Luxembourg $\mu_2(s)$ et l'on vérifie que ce coefficient s'annule si $\bar{\gamma}_1 = 0$.

Les formules précédentes permettent de calculer ces effets non linéaires quelles que soient l'interaction électron-molécule et la fréquence de modulation Ω; elles peuvent aussi s'étendre au cas général d'un plasma anisotrope dans lequel apparaissent les effets de gyrointeraction. Dans le cas du modèle boule de billard et pour $\Omega \ll \delta\bar{\nu}_1$, on retrouve le coefficient de self-modulation proposé antérieurement par Zhevakin et Fain ([3]) (en négligeant μ_0^2), et le coefficient de modulation croisée calculé par Ginzburg et Gurevich ([4]). Soulignons en outre que nos formules permettent d'étudier la variation de ces coefficients en fonction de Ω; nous verrons dans une publication ultérieure qu'on peut ainsi rendre compte de l'anomalie basse fréquence constatée expérimentalement dans le cas de l'effet Luxembourg ([5]). Signalons enfin qu'on retrouve, pour une seule onde avec $\mu_0 = 0$, les formules d'Epstein ([6]) relatives à la propagation non linéaire d'une onde haute fréquence dans un plasma lorentzien isotrope.

(*) Séance du 23 août 1965.

([1]) D. Basu, R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 837.
([2]) D. Basu, R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3877.
([3]) S. A. Zhevakin et V. M. Fain, *Soviet Phys.*, J. E. T. P. 3, 1956, p. 417.
([4]) V. L. Ginzburg et A. V. Gurevich, *Soviet Phys.*, Uspekhi, 3, 1960, p. 175.
([5]) L. G. H. Huxley, Foster et Newton, *Proc. Phys. Soc.*, B, 61, 1948, p. 134; *Nature*, 159, 1947, p. 300.
([6]) M. Epstein, *Phys. Fluids*, 5, 1962, p. 492.

(D. B. : *Groupe de Recherches Ionosphériques, 3, avenue de Neptune, Saint-Maur-des-Fossés, Seine* et *Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

ÉLECTROACOUSTIQUE. — *Réalisation à l'aide d'une jonction bloquée d'un filtre à commande électrique travaillant aux fréquences acoustiques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Guilhot** et **Pierre Josserand**, transmise par M. Léopold Escande.

Les auteurs ont réalisé expérimentalement une cellule de filtre passe-bas dont la capacité est une diode à jonction polarisée en sens inverse. En faisant varier la polarisation de cette diode dans des limites déterminées, il est possible de modifier la fréquence de coupure du filtre ainsi réalisé.

Très utilisées dans le domaine des hautes fréquences comme capacités non linéaires, les jonctions bloquées n'ont pas encore trouvé d'applications aux fréquences basses, ceci en raison de la faible valeur de la capacité présentée par ces diodes. Toutefois, depuis peu de temps, certains

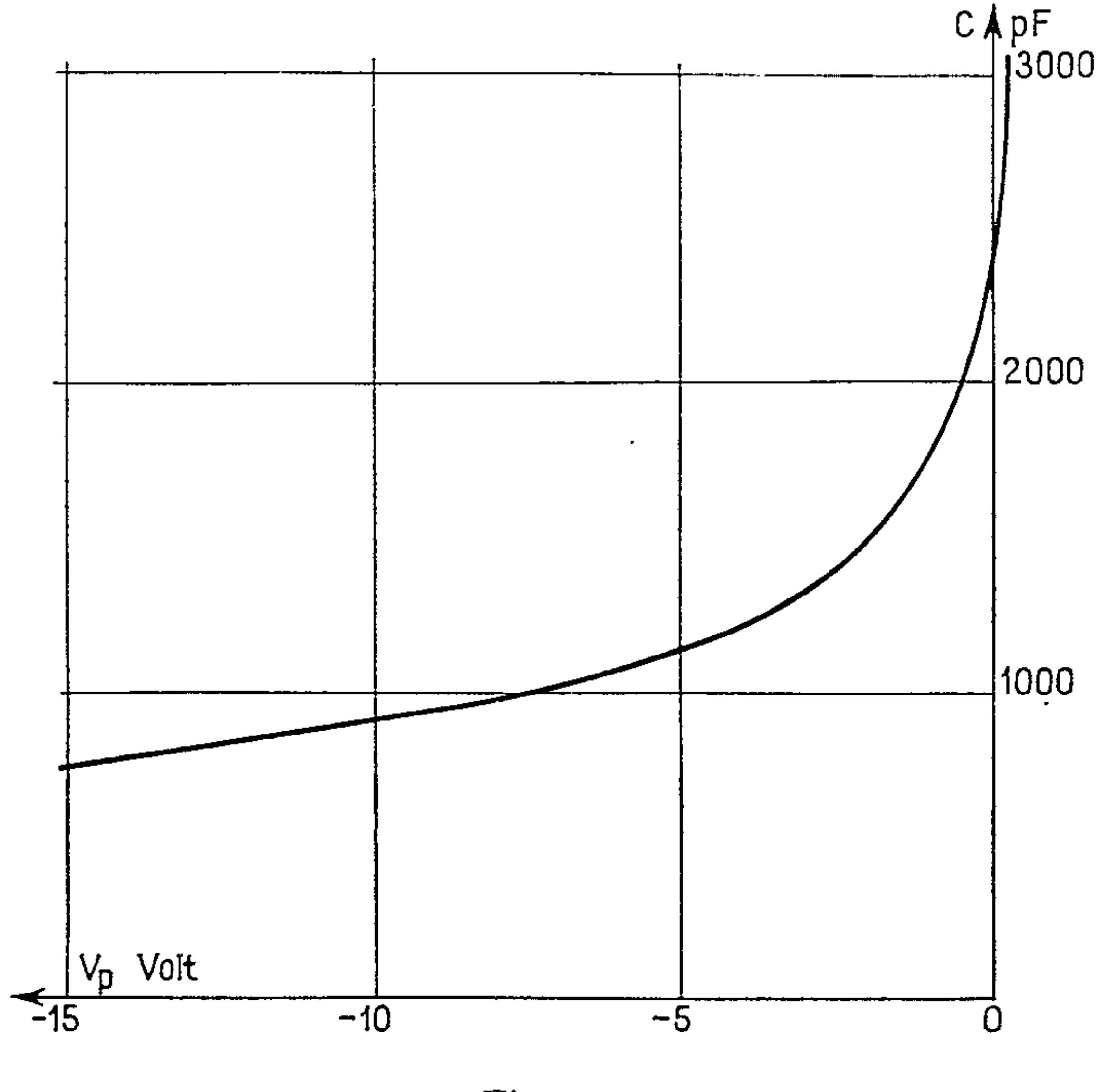


Fig. 1.

fabricants ont mis à la disposition des utilisateurs des diodes dont la capacité peut atteindre quelques milliers de picofarad.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement la capacité et la résistance parallèle d'une telle diode en fonction de la tension de polarisation; ces mesures ont été réalisées à 10 kHz par une méthode de résonance. Seule, cette méthode consistant à déterminer le coefficient de surtension d'un circuit accordé avec et sans la diode permet d'obtenir de façon rigoureuse

la valeur de la résistance parallèle de la jonction :

$$r = \frac{1}{C_0 \omega_0} \left[\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right].$$

En possession de ces résultats nous avons envisagé, l'utilisation de cette jonction bloquée comme élément capacitif variable d'une cellule de filtre passe-bas dont la fréquence de coupure se situe dans la gamme des fréquences acoustiques.

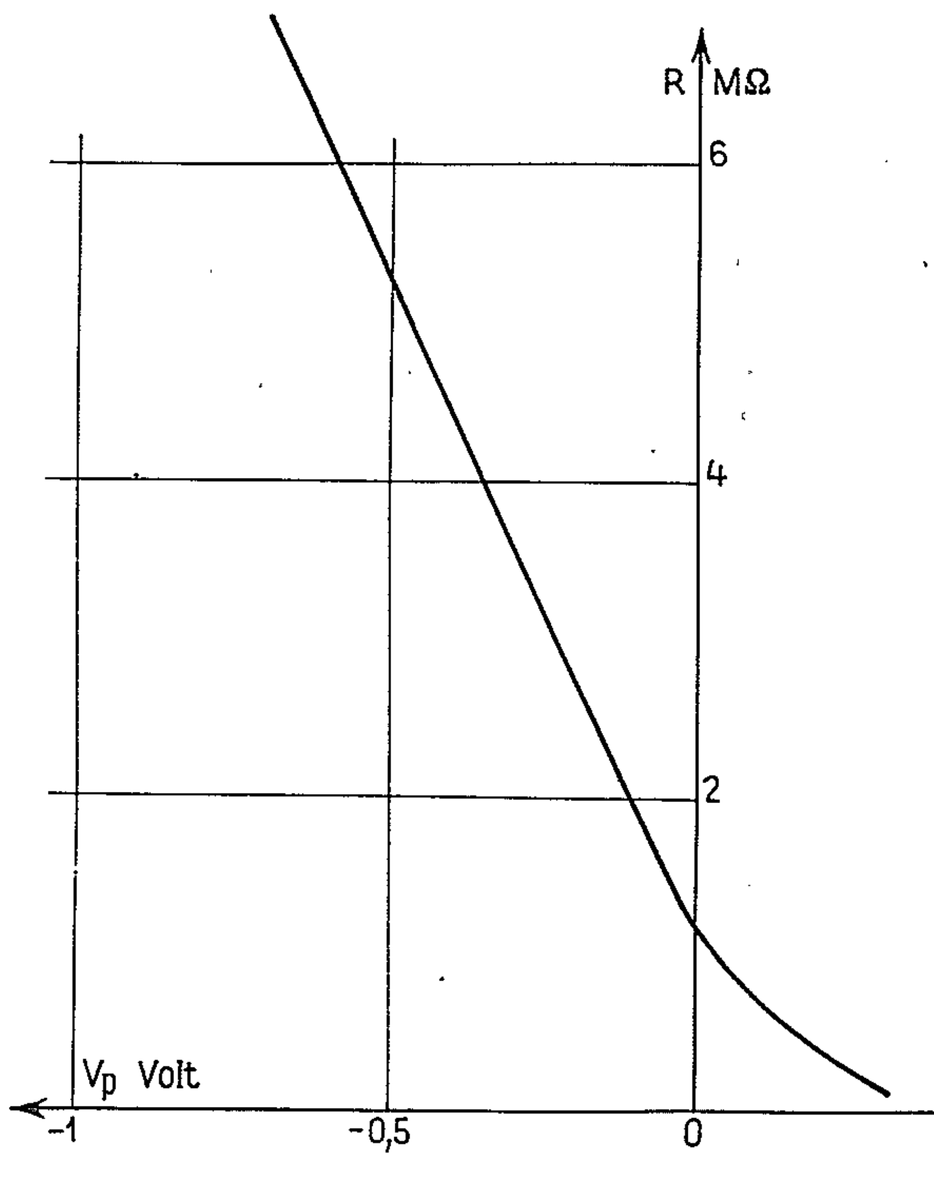


Fig. 2.

Le montage, réalisé comme l'indique la figure 3, a permis de tracer un réseau complet de courbes de réponse du filtre, quatre de ces courbes représentées sur la figure 4 donnent l'affaiblissement en décibels en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de la tension de polarisation.

La réalisation de filtres à commande électrique est donc possible à l'aide de diodes bloquées moyennant un certain nombre de précautions expérimentales. Il convient en effet :

— d'utiliser un faible signal (ici 10 mV) pour éviter la distorsion liée à la non-linéarité de la capacité et de la résistance parallèle en fonction de la tension;

— de fixer avec précision la tension de polarisation de la diode, ce qui implique une forte résistance interne de la source de polarisation et une résistance de sortie très élevée en continu pour le générateur;

— de mesurer les tensions à l'aide d'appareils dont l'impédance d'entrée présente une résistance élevée et une faible capacité;

— de ne pas atteindre des valeurs de polarisation telles que la résistance de la diode tombe à une valeur assez faible pour que le circuit se comporte uniquement en atténuateur résistif.

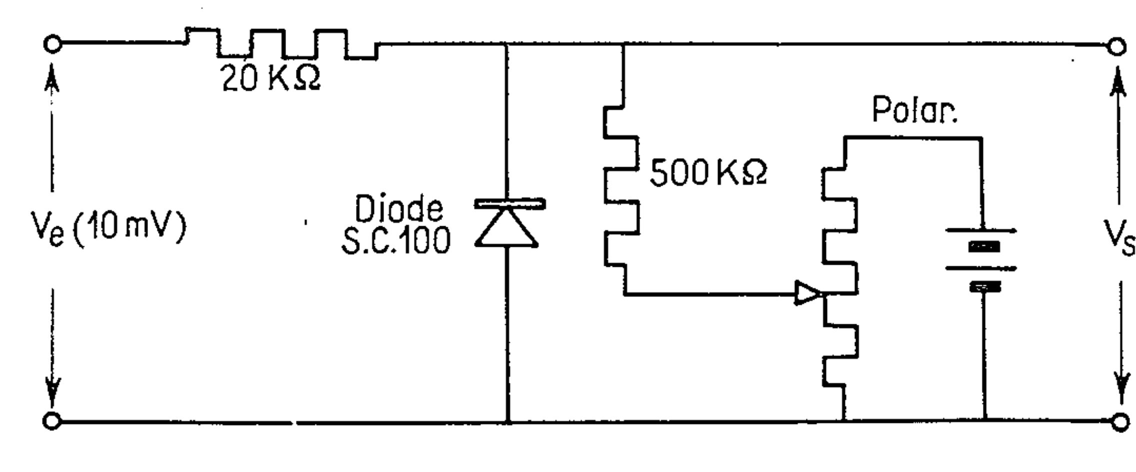


Fig. 3.

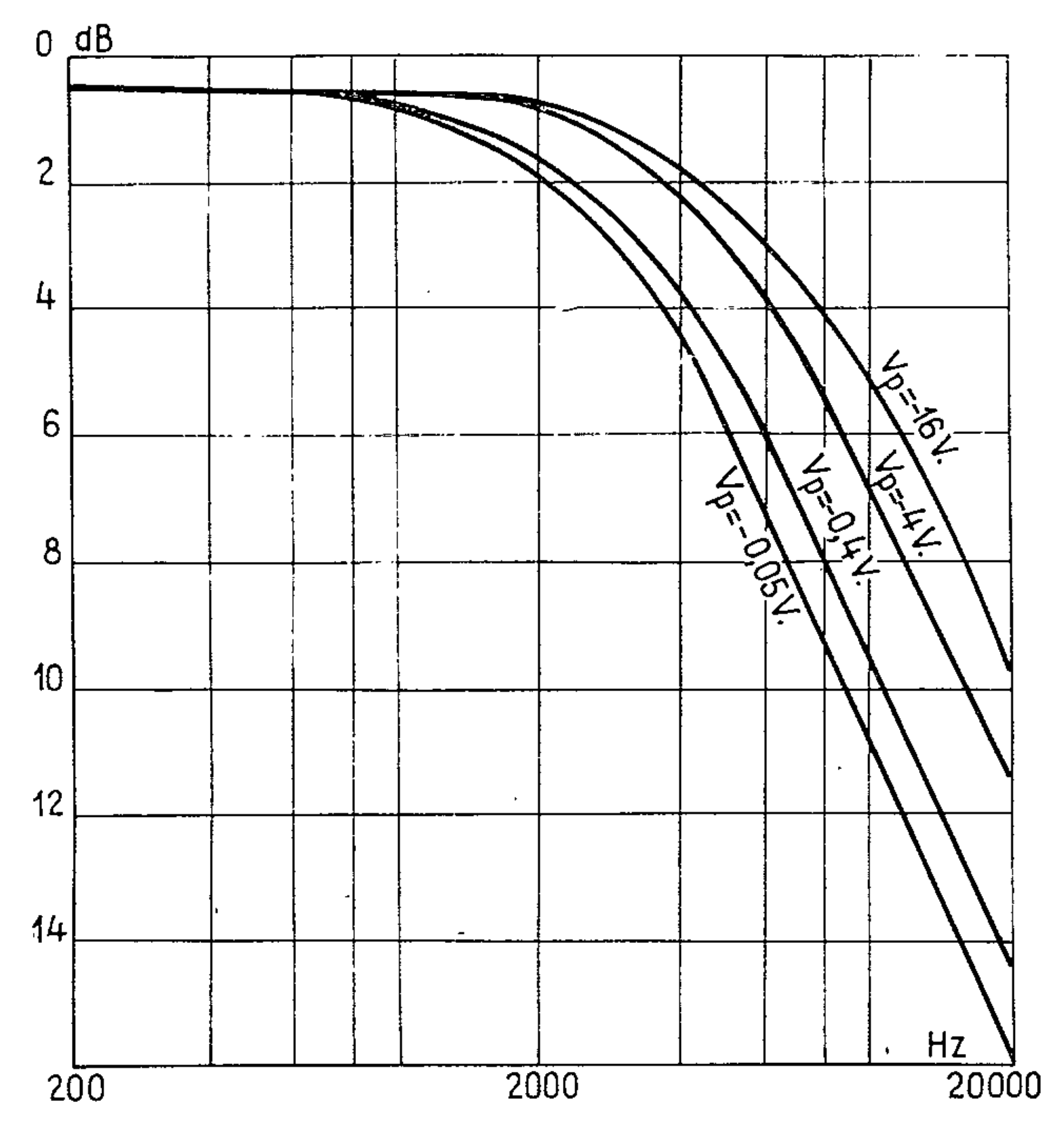


Fig. 4.

Les résultats expérimentaux obtenus sur cette cellule simple nous permettent d'envisager la réalisation de filtres plus complexes dont le domaine d'application serait extrêmement intéressant : correcteurs physiologiques par exemple dont la courbe de réponse pourrait être automatiquement liée au niveau du signal d'entrée par une détection convenable.

(*) Séance du 23 août 1965.

(*Laboratoire d'Électronique*
et de Haute fréquence de l'E.N.S.E.E.H.T.,
Section Électroacoustique,
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MAGNÉTISME. — *Observation par mesures magnétiques et effet Mössbauer d'un antiferromagnétisme de grains fins dans la ferritine.* Note (*) de MM. **Alain Blaise, Jacques Chappert** et **Jean-Luc Girardet**, transmise par M. Louis Néel.

Les résultats obtenus par mesures magnétiques statiques et effet Mössbauer montrent que la ferritine a un comportement antiferromagnétique. La coexistence d'ordre et de désordre observée par effet Mössbauer et les phénomènes de rémanence magnétique à 4°K suggèrent l'existence d'un superantiferromagnétisme de grains fins. Le moment magnétique du fer de la ferritine est évalué à 5,08 μ_B.

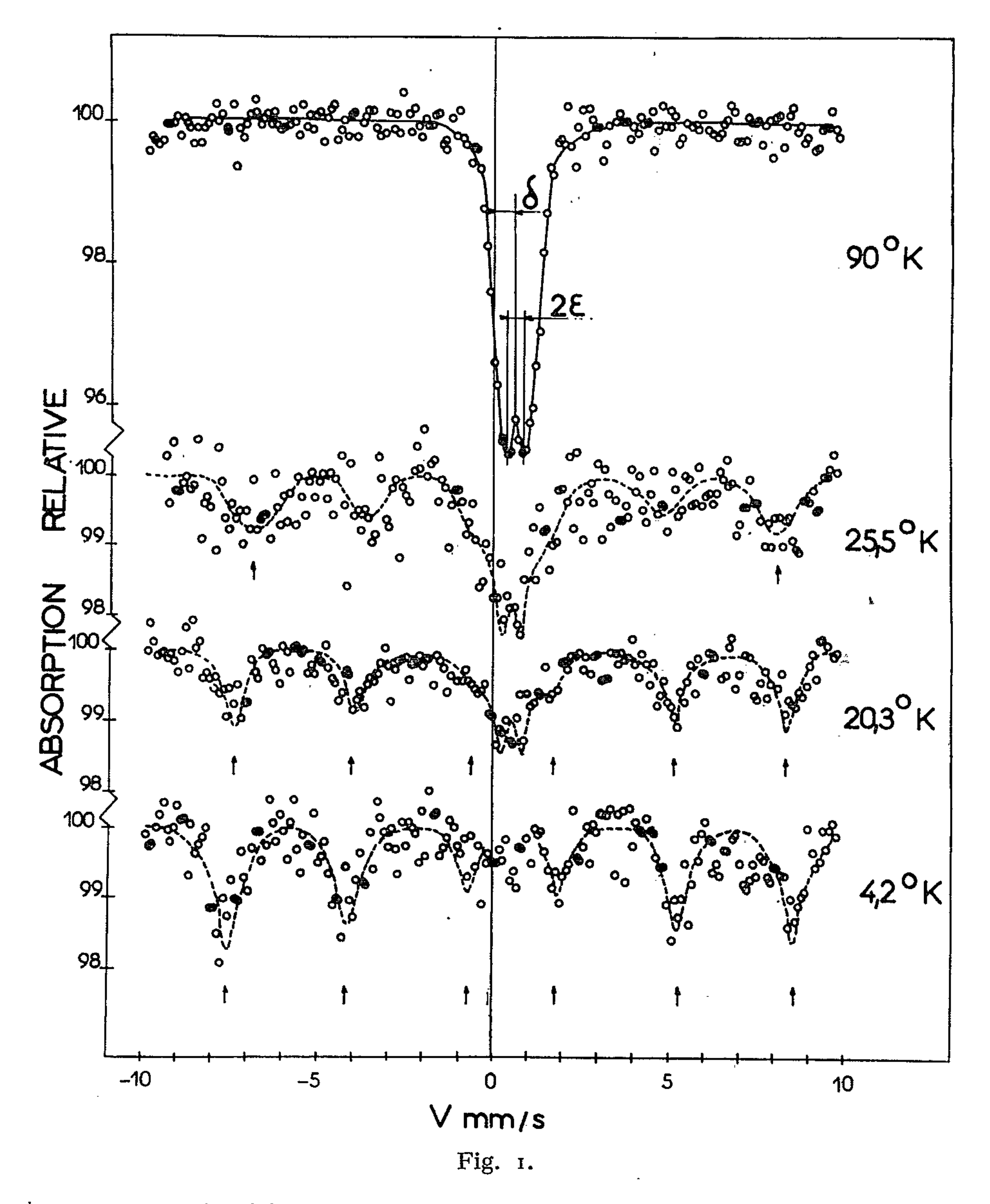


Fig. 1.

Étude de la ferritine par effet Mössbauer. — Des spectres Mössbauer ont été effectués entre 300 et 4,2°K (*fig.* 1).

Entre 300 et 30°K, tous les spectres se composent d'une raie paramagnétique dédoublée par couplage quadrupolaire ε et affectée d'un déplacement isomère δ, tels que $\varepsilon = 0{,}30 \pm 0{,}05$ mm/s et $\delta = 0{,}50 \pm 0{,}05$ mm/s (cobalt 57 diffusé dans acier inoxydable). Ce dernier caractérisant l'ion Fe^{3+}.

Au-dessous de 30°K, des raies hyperfines apparaissent, tandis que la raie paramagnétique subsiste et, en abaissant la température, les premières

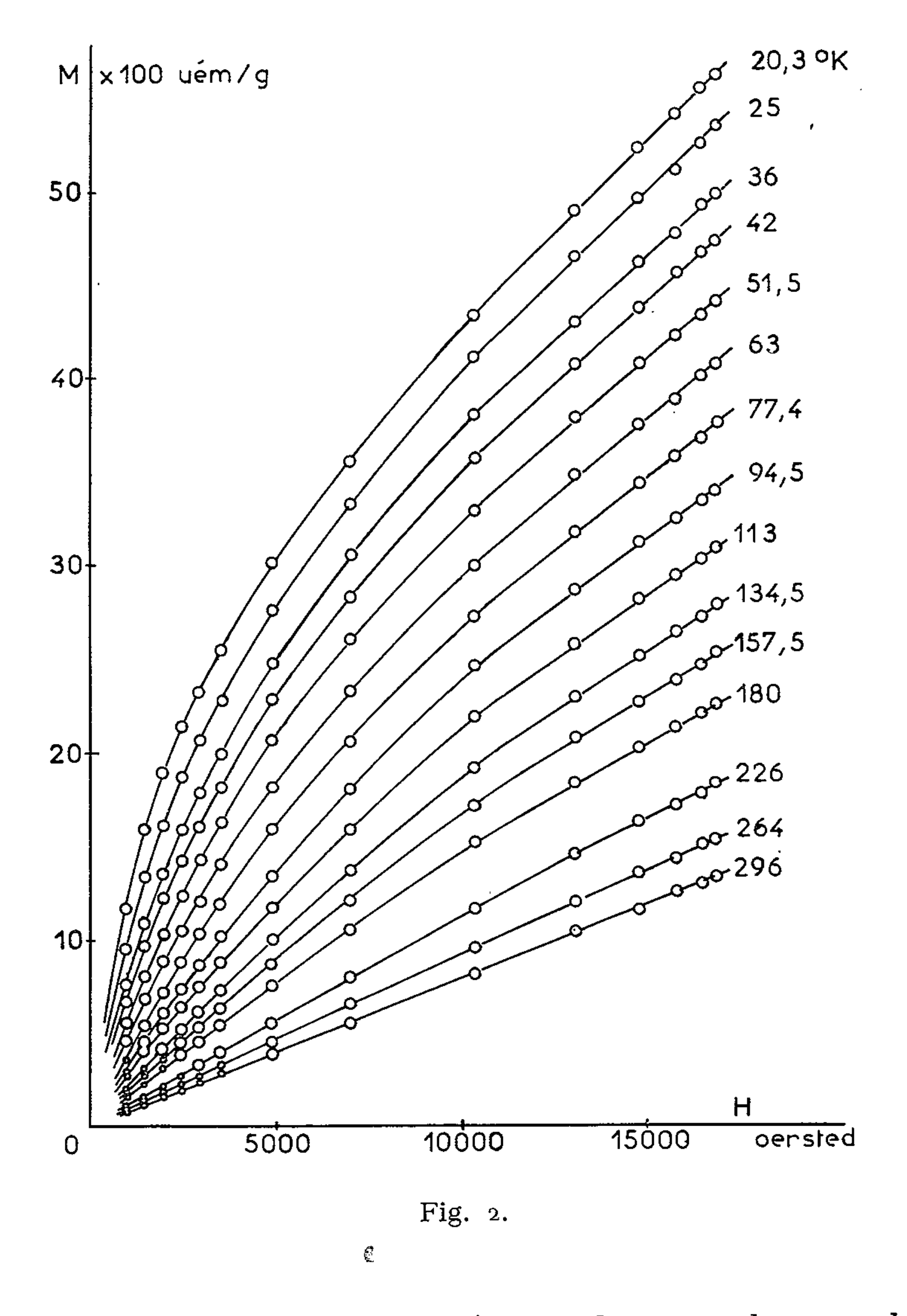


Fig. 2.

augmentent progressivement d'intensité pendant que la seconde diminue et semble avoir disparu à 4,2°K.

Ceci peut être rapproché de ce qu'ont observé Nakamura et coll. ([2]) pour de fines particules de α-Fe_2O_3 ; ou Schuele et coll. ([3]) pour des poudres ultrafines de $NiFeO_4$ et $CoFeO_4$, qui présentent le caractère superparamagnétique. En effet, selon la taille des particules, les spins électroniques ont un temps de relaxation τ plus ou moins grand par rapport au temps

de la précession nucléaire de Larmor (environ 10^{-8} s), qui est en fait la durée de mesure de l'effet Mössbauer. Donc, selon τ, ces moments présentent un comportement magnétique ordonné ou désordonné.

Mesures de la susceptibilité magnétique. — Au-dessus de 20,3°K, les courbes d'aimantation (*fig.* 2) se décomposent en une branche à concavité tournée vers l'axe des champs, pour H < 10 000 Oe environ et une branche rectiligne, pour H > 10 000 Oe. La pente de la partie linéaire nous donne une susceptibilité χ_a; nous avons reporté sur la figure 3 la variation de $1/\chi_a$ en fonction de T. Entre 20 et 220°K, les points expérimentaux s'alignent sur une droite de Curie-Weiss dont la pente correspond à un moment

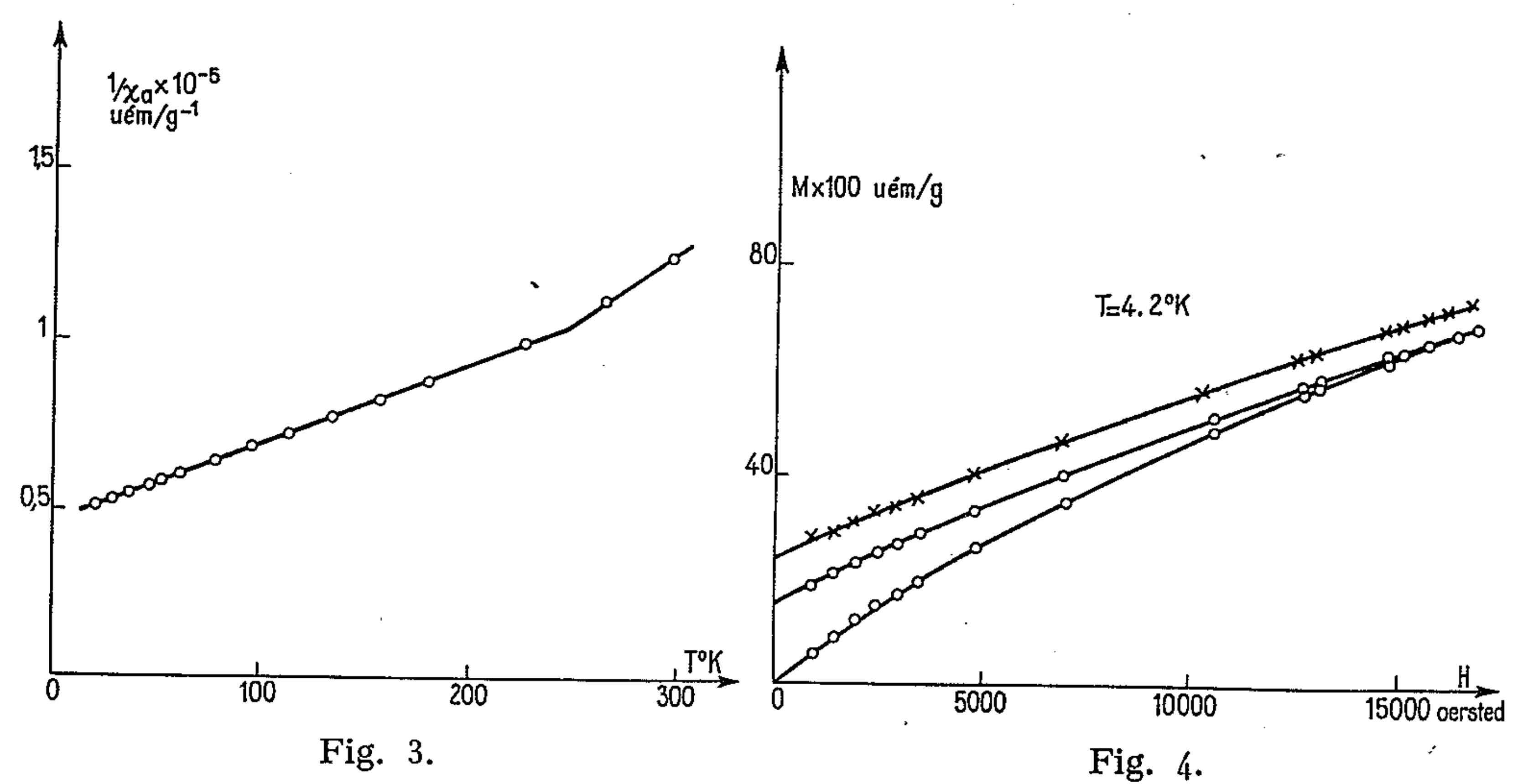


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 4. — Courbes d'aimantation à 4,2°K : →, sens de description.
O : aimantation isotherme; × : aimantation thermorémanente.

de 5,08 μ_B par atome de fer. Le point de Curie, situé à — 200°K, prouve l'existence d'un fort couplage d'échange négatif entre les atomes de fer. Les mesures par effet Mössbauer montrant l'établissement progressif d'un ordre magnétique en dessous de 30°K, nous pensons que l'absence de maximum pour χ_a peut s'expliquer par un phénomène de grains fins antiferromagnétiques [(4), (5)]. La branche concave des courbes d'aimantation correspond à une composante ferromagnétique dont la saturation M_s est atteinte vers 11 000 Oe. On peut attribuer cette composante, à un superparamagnétisme d'impuretés ou à une propriété structurale de la ferritine. A champ faible (H ≤ 4 000 Oe), les courbes M(H/T) se superposent aux diverses températures. Si l'on applique la loi de Curie à la partie initiale de ces courbes, on retrouve une valeur voisine de celle attribuée par Schoffa (1) au moment du fer : 3,91 μ_B. La concordance de ses résultats avec les nôtres, à bas champ, conduit à penser que la courbure de M(H) est un phénomène lié à la ferritine et non à des impuretés dont la teneur varierait avec la préparation des échantillons.

A 4,2°K, l'aimantation présente des phénomènes irréversibles (*fig.* 4) : il apparaît une aimantation rémanente isotherme de 0,15 u. é. m./g environ, aimantation disparaissant par chauffage entre 4 et 20°K. Si l'on refroidit la ferritine, sous un champ de 17 000 Oe depuis une température supérieure à 20°K, on obtient une thermorémanence, l'aimantation à 4,2°K vaut environ 0,25 u. é. m./g. La courbe de première aimantation de $M_{ARI}(H)$ ne présente de partie linéaire qu'au-dessus de 15 000 Oe, la valeur de χ_a correspondante est nettement supérieure à χ_a (20°K). Tous ces phénomènes s'expliquent dans le cadre d'un antiferromagnétisme de grains fins à moments non compensés. La température de blocage magnétique étant de l'ordre de grandeur de nos durées de mesure, soit la seconde, comme τ varie exponentiellement avec T, on s'explique aussi qu'à 20°K, τ soit déjà de l'ordre de 10^{-8} s.

On a donc affaire à des propriétés analogues à celles d'un antiferromagnétisme de grains fins ([4]). Mais cette analogie n'entraîne pas obligatoirement une analogie de structure avec un modèle à plans réticulaires.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) C. SCHOFFA, *Z. Natürforschg.*, 20 *b*, 1965, p. 167.
([2]) T. NAKAMURA et coll., *Phys. Lett.*, 12, 1964, p. 178.
([3]) W. J. SCHUELE, S. SHTRIKMAN et D. TREVES, *J. Appl. Phys.*, 36, Part 2, 1965, p. 1010.
([4]) L. NÉEL, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, Supp. B 1, 1962, p. 676.
([5]) J. COHEN, K. M. CREER, R. PAUTHENET et K. SRIVASTAVA, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, Supp. B 1, 1962, p. 685.

*(Laboratoire de Biologie cellulaire,
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble,
B.P. n° 269, Grenoble, Isère.)*

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Oscillations subsynchrones du noyau d'un moteur linéaire oscillant.* Note (*) de MM. **Michel Poloujadoff** et **Martial Sylvestre-Baron**, transmise par M. Louis Néel.

Des calculs en accord avec l'expérience montrent que, dans certaines conditions de fonctionnement, un noyau d'un moteur linéaire oscillant a une fréquence de battement subharmonique d'ordre pair de la fréquence de la tension d'alimentation.

Considérons un électroaimant à noyau plongeur horizontal, alimenté par une tension redressée en monoalternance (*fig.* 1). Nous constatons que le noyau entre en oscillations. Il atteint rapidement un régime oscillatoire stable, d'amplitude finie, dont la fréquence est un subharmonique pair de celle de la tension d'alimentation.

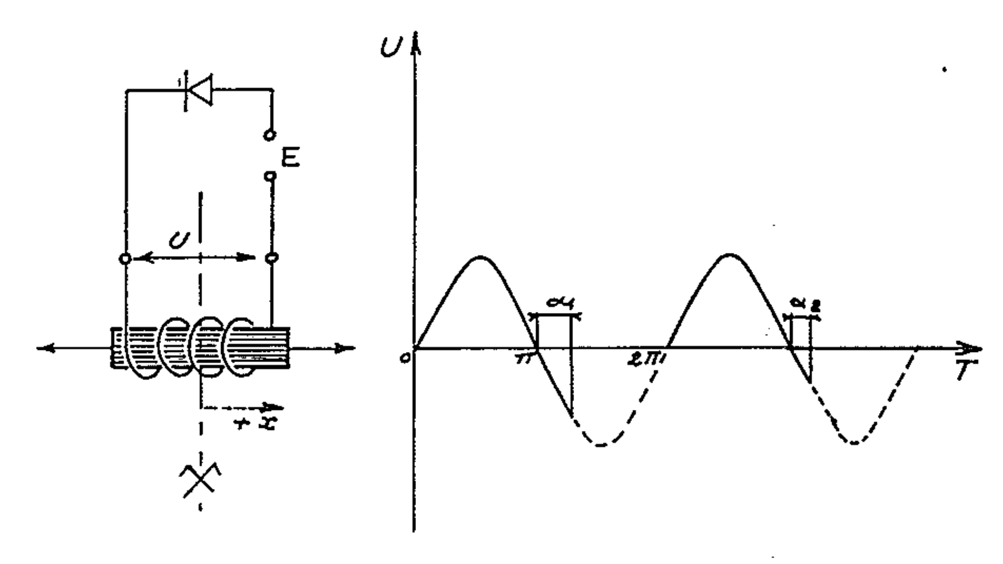


Fig. 1.

Des essais effectués sur un moteur linéaire à vide dont le noyau pèse 2,650 kg, ont permis de relever les courbes de la figure 2, où l'on peut observer que le mouvement du noyau semble être périodique, la fréquence du déplacement étant respectivement la moitié, le quart et le sixième de celle de la tension d'alimentation.

Ces différents modes de fonctionnement s'obtiennent en faisant varier les conditions initiales (position du noyau, impulsion plus ou moins grande, variation de fréquence, etc.).

Nous avons cherché à savoir, d'une façon théorique, si tout mouvement périodique alternatif du noyau correspond nécessairement à une période qui soit un sous-multiple pair de la période de la tension d'alimentation.

Pour cela, considérons d'abord les équations de fonctionnement :

$$\text{(1)} \qquad U = r.I + n\frac{d\Phi}{dt},$$

$$\text{(2)} \qquad M\frac{d^2x}{dt^2} \pm F = \frac{1}{2}n.I\frac{\partial\Phi}{\partial x},$$

où U est la tension aux bornes représentée par la figure 1 avec α_1 et α_2 qui, *a priori*, sont des inconnues; r et n sont la résistance et le nombre de spires de la bobine; Φ est le flux global fonction du courant I et de la position x du noyau repérée par rapport à la position médiane pour laquelle le flux est maximal à courant constant; M est la masse

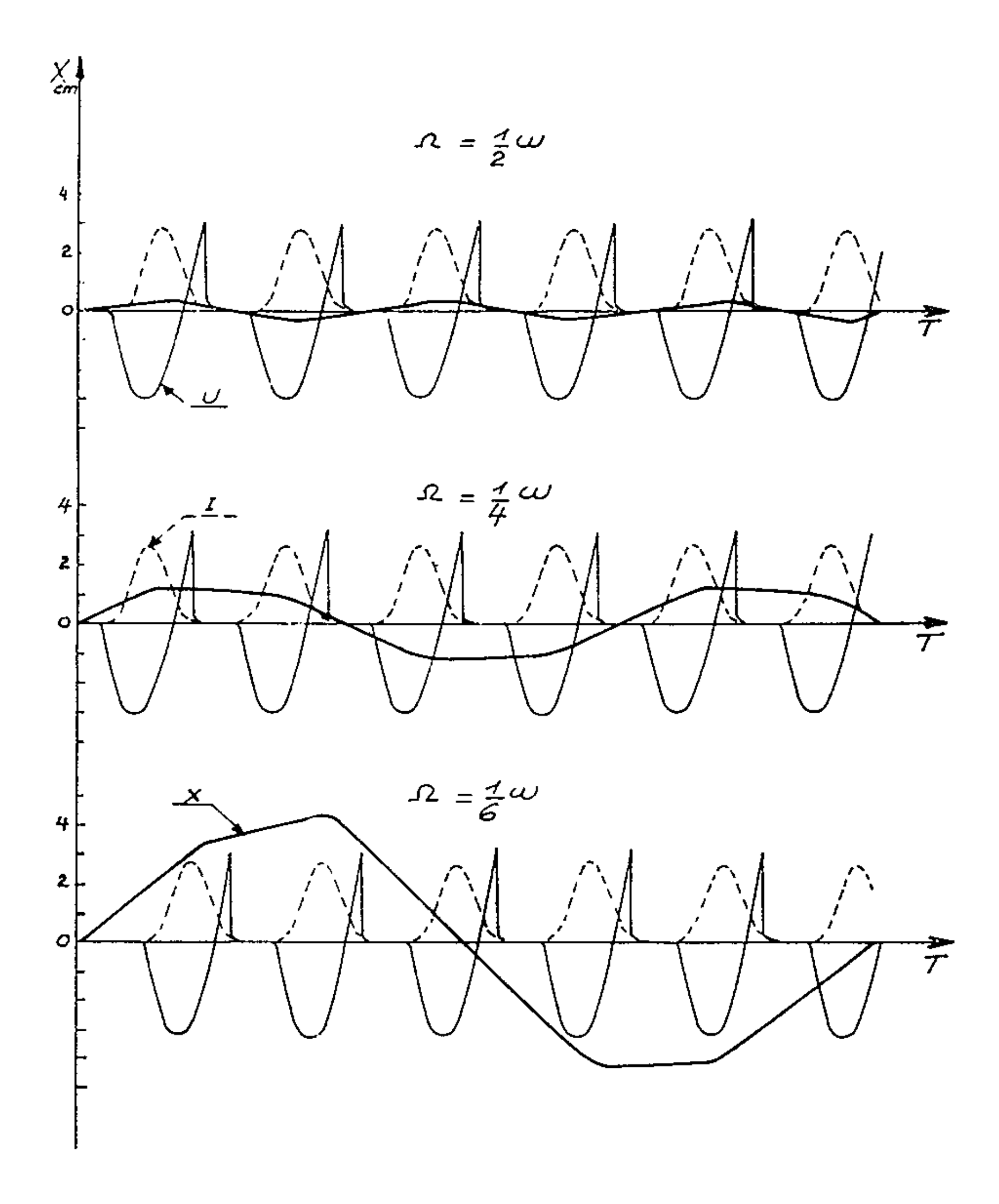


Fig. 2.

du noyau; F est la force qui, dans le cas d'une charge symétrique, est telle que

$$\mathrm{F}\left(x, \frac{d^n x}{dt^n}\right) = -\mathrm{F}\left(-x, -\frac{d^n x}{dt^n}\right).$$

Le flux Φ est une fonction telle que

$$\Phi(\mathrm{I}, x) = \Phi(\mathrm{I}, -x) \qquad \text{et} \qquad \Phi(\mathrm{I}, x) = -\Phi(-\mathrm{I}, x).$$

Pour tenir compte de la saturation, nous avons employé une forme un peu plus compliquée pour Φ que celle utilisée par certains auteurs (¹) :

$$\Phi(\mathrm{I}, x) = \mathrm{A}_0(\mathrm{I}) - x^2 \mathrm{A}_2(\mathrm{I}) - x^4 \mathrm{A}_4(\mathrm{I}),$$

où les trois fonctions A sont impaires : $\mathrm{A}(\mathrm{I}) = -\mathrm{A}(-\mathrm{I})$.

Tout ceci implique, d'après l'équation (2), qu'à un mouvement périodique dont le terme fondamental est $x_0 \sin(\Omega t + \varphi)$ correspond nécessaire-

ment un courant périodique de la forme

$$I(t) = I_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (b_m \cos m\omega' t + c_m \sin m\omega' t)$$

dont la pulsation doit être $\omega' = 2\Omega$.

Il en résulte que les fonctions $A[I(t)]$ s'écrivent respectivement

$$A_0(t) = P_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (Q_{m0} \cos 2m\Omega t + R_{m0} \sin 2m\Omega t),$$

$$A_2(t) = P_2 + \sum_{m=1}^{\infty} (Q_{m2} \cos 2m\Omega t + R_{m2} \sin 2m\Omega t),$$

$$A_4(t) = P_4 + \sum_{m=1}^{\infty} (Q_{m4} \cos 2m\Omega t + R_{m4} \sin 2m\Omega t).$$

Nous connaissons donc la forme du deuxième membre de l'équation qui est

$$\begin{aligned}
U = {} & r.I_0 + n.x_0^2.\Omega(P_2 - P_4.x_0^2)\sin 2(\Omega t + \varphi) \\
& - \frac{n}{2}.P_4.x_0^4.\Omega \sin 4(\Omega t + \varphi) \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} \Big\{ \left[r.b_m + 2n.m.\Omega \left(R_{m0} + \frac{x_0^2}{2} R_{m2} + \frac{3}{8} x_4^0 R_{m4} \right) \right] \cos 2m\Omega t \\
& \quad + \left[r.c_m - 2n.m.\Omega \left(Q_{m0} + \frac{x_0^2}{2} Q_{m2} + \frac{3}{8} x_0^4 Q_{m4} \right) \right] \sin 2m\Omega t \\
& \quad + \frac{m+1}{2} n.x_0^2.\Omega(Q_{m2} + x_0^2.Q_{m4}) \sin[2(m+1)\Omega t + 2\varphi] \\
& \quad + \frac{m-1}{2} n.x_0^2.\Omega(Q_{m2} + x_0^2.Q_{m4}) \sin[2(m-1)\Omega t - 2\varphi] \\
& \quad - \frac{m+1}{2} n.x_0^2.\Omega(R_{m2} + x_0^2 R_{m4}) \cos[2(m+1)\Omega t + 2\varphi] \\
& \quad - \frac{m-1}{2} n.x_0^2.\Omega(R_{m2} + x_0^2 R_{m4}) \cos[2(m-1)\Omega t - 2\varphi] \\
& \quad - \frac{n}{8} x_0^4.\Omega.Q_{m4}[(m+2)\sin[2(m+2)\Omega t + 4\varphi] \\
& \qquad\qquad + (m-2)\sin[2(m-2)\Omega t - 4\varphi]] \\
& \quad + \frac{n}{8} x_0^4.\Omega.R_{m4}[(m+2)\cos[2(m+2)\Omega t + 4\varphi] \\
& \qquad\qquad + (m-2)\cos[2(m-2)\Omega t - 4\varphi]] \Big\}.
\end{aligned}$$

Cherchons maintenant la forme du premier membre de (1) dans deux cas : un cas simplifié, et le cas général.

Le cas simplifié est celui où α est constant. On peut considérer que ceci est une approximation valable dans le cas des essais que nous avons faits.

Le développement en série de Fourier de la tension U (*fig.* 1).

$$U(t) = U_{\max}\Bigg\{ \frac{1}{2\pi}(1+\cos\alpha) + \frac{1}{4\pi}(1-\cos 2\alpha)\cos\omega t$$
$$+ \frac{1}{2\pi}\left[\pi + \alpha - \frac{1}{2}\sin 2\alpha\right]\sin\omega t$$
$$+ \frac{1}{2\pi}\sum_{n=2}^{\infty}\Bigg[\frac{1}{n+1}[1+(-1)^n\cos(n+1)\alpha]$$
$$- \frac{1}{n-1}[1+(-1)^n\cos(n-1)\alpha]\Bigg]\cos n\omega t$$
$$+ \frac{1}{2\pi}\sum_{n=2}^{\infty}(-1)^n\left[\frac{1}{n+1}\sin(n+1)\alpha - \frac{1}{n-1}\sin(n-1)\alpha\right]\sin n\omega t\Bigg\}$$

peut s'identifier à l'expression précédente si $\Omega = \omega/2$. Nous obtenons ainsi la fréquence d'oscillation la plus élevée sans aucune restriction.

Dans le cas général où α est variable, la tension U résulte de la modulation de la tension E du réseau par une fonction $\varepsilon(t)$ telle que

$$\varepsilon(t) = 1 \quad \text{si} \quad I > 0,$$
$$\varepsilon(t) = 0 \quad \text{si} \quad I = 0;$$

$\varepsilon(t)$ est donc une fonction de pulsation $\omega' = 2\Omega$, et

$$U = E\,\varepsilon(t) = U_m\,\varepsilon(t)\sin\omega t$$
$$= U_m \sin\omega t[\varepsilon_1\cos 2\Omega t + \varepsilon'_1\sin 2\Omega t + \varepsilon_2\cos 4\Omega t + \varepsilon'_2\sin 4\Omega t + \ldots].$$

Il en résulte que le développement de U comporte des termes d'ordre $\omega - 2\Omega$, $\omega + 2\Omega$, $\omega - 4\Omega$, $\omega + 4\Omega$, ..., $\omega - 2n\Omega$, $\omega + 4n\Omega$ (n entier) qui doivent s'identifier avec les termes du second membre d'ordre 0, 2Ω; 4Ω, ..., $2m\Omega$.

Ainsi, on peut avoir $\omega - 2n\Omega = 0$, c'est-à-dire

$$\Omega = \frac{\omega}{2n}.$$

Par conséquent, lorsque le noyau du moteur représenté sur la figure 1 oscille de façon stable, la fréquence des oscillations est un sous-multiple pair de la fréquence de la tension d'alimentation.

Nous trouvons ainsi, dans le cas que nous avons décrit, le même résultat que le Professeur Marinesco ([2]) dans un cas assez différent.

(*) Séance du 13 septembre 1965.

([1]) MINORSKI, *J. Frankl. Inst.*, 254, juillet 1952, p. 21.
([2]) MARINESCO, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2282.

(*Laboratoire d'Électrotechnique de l'Institut Polytechnique, 46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

PHOTOGRAPHIE. — *Moyenne des longueurs de lacunes en fin de trace : Influence de la durée du développement.* Note de M. **Mohamed Dellagi**, transmise par M. Louis Néel.

La loi de probabilité de la longueur de lacune l est proportionnelle à $\exp(-gl)$, où g est une constante qui ne varie pas quand la durée du développement est multipliée par 3,5.

1. *Préparation de la plaque.* — Des traces de particules α dans une plaque G 5, d'épaisseur 50 μ, ont été obtenues par imprégnation dans une solution très diluée de nitrate de thorium, pendant 22 h; le traitement ultérieur s'est fait suivant la méthode et d'après les formules données dans [1]; toutefois une région de la plaque a été développée pendant 8 mn et une autre pendant 28 mn; dans chaque région on a repéré des traces, totalisant 2 730 μ, distantes de plus de 4 μ du fond et de la surface et faisant avec le plan de la plaque développée un angle inférieur à 10°.

2. *Résultats expérimentaux.* — On a soumis les deux ensembles de traces à un spectrolacunomètre, perfectionnement du montage décrit dans [2]; l'appareil affiche le nombre, $N(>l)$, de lacunes de longueur supérieure à l; le tableau ci-dessous reproduit les résultats relatifs aux traces développées pendant 8 mn (Dév. 8) et pendant 28 mn (Dév. 28) :

Tableau donnant $N(>l)$ *en fonction de* l (en μ).

l..............	0,132	0,233	0,293	0,356	0,408	0,469	0,586	0,670
Dév. 8.........	1486	986	821	656	459	352	223	169
Dév. 28.........	883	582	477	389	285	216	121	93

3. *Calcul de g.* — *a.* Pour les deux durées de développement, les points de coordonnées $\log N(>l)$ et l sont alignés. D'une façon générale, la loi de probabilité de l dans un domaine $l_0 < l < L$ peut alors s'écrire

$$P(l)\,dl = \frac{g\exp(-gl)\,dl}{\exp(-gl_0) - \exp(-gL)},$$

où $1/g$ est la longueur moyenne des lacunes quand $l_0 = 0$ et L infini. Soit σ_s^2 la variance de g d'origine statistique, les estimations de g et de σ_s^2 au moyen de la méthode du maximum de vraisemblance sont données par

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{1}{g} = \bar{l} - l_0 + \dfrac{(L-l_0)\exp - g(L-l_0)}{1-\exp - g(L-l_0)}, \\[2ex] \dfrac{g^2}{\sigma_s^2} = n\left[1 - \dfrac{(L-l_0)^2 g^2 \exp - g(L-l_0)}{[1-\exp - g(L-l_0)]^2}\right], \end{array}\right.$$

où n est le nombre de lacunes mesurées et $\bar{l}$ la moyenne $\sum l/n$ de leurs longueurs; dans le cas présent : $l_0 = 0{,}132\,\mu$ et L infini. D'où

$$\frac{1}{g} = \bar{l} - l_0, \qquad \frac{g_2}{\sigma_s^2} = n. \tag{2}$$

Le calcul de $\bar{l}$ doit se faire en tenant compte de la quantification de l.

b. Calcul de $\bar{l}$. Sur l'axe des l les points d'abscisses $l_i (i = 0, 1, 2, \ldots, 7, 8)$ permettent un classement en lacunes de longueur comprise entre l_{k-1} et $l_k (k = 1 + i)$: la $k^{\text{ième}}$ classe a pour largeur $d_k = l_k - l_{k-1}$. On a ici :

$l_1 = 0{,}233\,\mu, \ldots, l_7 = 0{,}670\,\mu$ et l_8 infini;

$d = 0{,}101\,\mu, \ldots, d_7 = 0{,}084\,\mu$ et d_8 infini.

Si n_k est l'effectif de la $k^{\text{ième}}$ classe et $\bar{l}_k$ la moyenne des longueurs des n_k lacunes, on a :

$$\bar{l} = \frac{\sum n_k . \bar{l}_k}{n},$$

avec $n = \sum n_k \equiv \mathrm{N}(> 0{,}132\,\mu)$. De (1) on tire $\bar{l}_k$, qui s'écrit pour $k = 1, 2, \ldots, 7$, en développant jusqu'au terme en d_k^2 :

$$\bar{l}_k = l_{k-1} + \frac{d_k}{2} - \frac{g d_k^2}{12} \tag{3}$$

et pour $k = 8$:

$$\bar{l}_8 = \frac{1}{g} + l_7. \tag{4}$$

On notera que le dernier terme du deuxième membre de (3) est un terme correctif dans lequel il est légitime de remplacer g par la valeur approchée 4, obtenue en appliquant une méthode d'estimation de g, plus rapide, décrite au paragraphe 4. La formule (2) donne alors

$$g_{8\,\mathrm{mn}} = 4{,}03 \quad \text{et} \quad g_{28\,\mathrm{mn}} = 4{,}07.$$

L'utilisation des formules (3) et (4) introduit une variance supplémentaire sur g; l'extension des résultats de ([3]) au présent problème, montre quelle vaut $g^2 . n_8/n^2$. D'où

$$\sigma^2 = \sigma_s^2 + g^2 \frac{n_8}{n^2} = \frac{g^2}{n}\left(1 + \frac{n_8}{n}\right),$$

ce qui permet d'écrire

$$g_{8\,\mathrm{mn}} = 4{,}03 \pm 0{,}11, \qquad g_{28\,\mathrm{mn}} = 4{,}07 \pm 0{,}14.$$

4. *Autre méthode d'estimation de g*. — Si n' est le nombre de lacunes de longueur supérieure à l', on a

$$g = \frac{\log \mathrm{nep} \dfrac{n}{n'}}{l' - l_0}.$$

On sait ([3]) que σ^2/g^2 est minimal et vaut $1,54/n$ quand n'/n est voisin de 0,2. Pour le développement de 8 mn on a pris $n' = 223$. D'où : $g_{8\,\text{mn}} = 4,17 \pm 0,13$; pour l'autre développement, on a pris $n' = 216$; alors : $g_{28\,\text{mn}} = 4,17 \pm 0,17$.

Le calcul du paragraphe précédent permet d'extraire plus d'information et, par rapport à la méthode de ([4]), il a l'avantage de ne pas exiger des $d_k (k = 1, 2, \ldots, 7)$ égaux.

Conclusion. — Le coefficient g ne varie pas quand la durée du développement passe de 8 à 28 mn. Cette indépendance de g par rapport au degré de développement, déjà prévue par O'Ceallaigh ([5]), s'explique si l'on admet que g représente aussi la densité des grains d'argent ([6]) et qu'un développement poussé agrandit le diamètre des grains sans modifier leur nombre.

([1]) FARAGGI, *in Manuel de Photographie scientifique*, Éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1956.
([2]) DELLAGI, *J. Phys. Rad.*, 26, 1965, p. 59.
([3]) PEIERLS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 149, 1935, p. 467.
([4]) AHMADZADEH, *Nuovo Cimento*, 24, 1962, p. 1.
([5]) O'CEALLAIGH, C. E. R. N., Doc. B. S., 11, 1954.
([6]) BARKAS, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 897.

(*Université de Tunis, Faculté des Sciences,
8, rue de Rome, Tunis, Tunisie.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'absorption des α-époxy-cétones dans l'ultraviolet.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Pierre**, **Pierre Chautemps** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

La transition $n \rightarrow \pi^*$ d'une série d'α-époxy-cétones, diversement substituées sur le cycle, est étudiée. L'influence sur le spectre des groupes alcoyles, en fonction de leur position dans la molécule, est précisée, et ces résultats sont comparés à ceux qui concernent les cétones α-cyclopropaniques analogues.

L'action du peroxyde d'hydrogène, en milieu basique, sur les cétones α, β-éthyléniques conduit facilement aux α-époxy-cétones correspondantes; les termes suivants ont été ainsi préparés, de la forme R, R' > C—C < $COCH_3$, H (pont O).

TABLEAU I.

	R.	R'.	É(°C/mm Hg).	n_D^{20}.	F_{DNPH} (°C).	Rdt (%).
I........	H	H	$82/_{130}$	1,4428	300	22
II.......	Me	H	$44/_{11}$	1,4228	240	50 (*)
III......	H	Me	$44/_{11}$	1,4102	240	
IV......	H	*i*-Pr	$64/_{13}$	1,4268	139	44
V.......	H	*t*-Bu	$84/_{40}$	1,4297	145	72 (*)
VI......	Me	Me	$61/_{20}$	1,4250	193	50
VII......	Me	néo-C_5H_{11}	$79/_5$	1,4442	119	63 (*)
VIII.....	α, α'-diépoxy-diméthyl-2.6 heptanone-4		$105/_7$	1,4535	–	66 (*)

(*) Produits nouveaux.
La stéréochimie des produits a été déterminée par résonance magnétique nucléaire ([6]).

Il y a lieu de remarquer que le rendement est meilleur pour les termes dans lesquels le carbone en β est encombré; une explication d'ordre stérique semble devoir être retenue (car un effet électronique ne saurait qu'être défavorable à l'attaque nucléophile sur le carbone en β) et l'on peut penser qu'un fort encombrement en cette position repousse, dans l'intermédiaire de réaction, le groupe hydroperoxyde vers le carbone en α, facilitant ainsi l'attaque de l'oxygène par la charge négative :

R, R' > C—C ⊖ < H, CO Me ; H—O—O (sur C)

Cromwell et coll. [([1]) à ([5])] ont étudié la transition principale d'époxy-cétones benzéniques, et conclu à la possibilité d'une transmission de la conjugaison par le cycle oxirane, à condition que les orbitales π soient parallèles au plan du cycle, et que le substituant en β soit disposé en *trans* par rapport au carbonyle.

La bande $n \rightarrow \pi^*$ ne semble avoir fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude systématique, et nos résultats à ce sujet sont groupés dans le tableau II, ainsi que quelques données obtenues pour des cétones α-cyclopropaniques analogues.

TABLEAU II.

Cétone.	Cyclohexane.		Alcool.	
	λ_{max} (mμ).	ε_{max}.	λ_{max} (mμ).	ε_{max}.
I	275	34	272	20
II	276	35	275	40
III	283	21	280	31
IV	281	33	280	32
V	273	210	276	160
VI	292	34	288	33
VII	293	33	288	35
VIII	310	27	295	59
Série cyclopropanique.				
IX. (cyclopropane, CO Me)	275	24	270	32
X. (cyclopropane, Me, CO Me)	271	46	270	50
XI. (cyclopropane, Bu, CO Me)	270	50	273	70
XII. (cyclopropane, Me, Me, CO Me)	284	49	277	82

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

Pour les époxy-cétones comme pour les cétones cyclopropaniques, la bande $n \rightarrow \pi^*$ apparaît déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux cétones aliphatiques saturées, sans que soit atteinte toutefois la position de cette bande pour les cétones éthyléniques conjuguées. Le cycle époxy n'a pas, intrinsèquement, une influence différente de celle du cycle cyclopropanique (comparer I et IX), mais les radicaux alcoyles qu'ils peuvent porter sont loin d'avoir les mêmes effets dans les deux systèmes : en série époxy, ils provoquent des déplacements bathochromes (comme dans les cétones saturées, et non hypsochromes comme dans les cétones conjuguées) importants, alors qu'en série cyclopropanique leur effet est beaucoup moins net, et dépend dans une large mesure du solvant ([7]). Les époxycétones *substituées* absorbent donc régulièrement à de plus grandes longueurs d'ondes que leurs homologues cyclopropaniques.

Un radical méthyle en β (*trans*) provoque un effet bathochrome très important (comparer I et III) qui ne peut être attribué à une influence inductive, car un groupe *t*-butyle dans la même position a un effet beaucoup plus faible (et même opposé dans le cyclohexane), et il paraît d'autre

part difficile d'attribuer une perturbation aussi notable à l'effet inductif du radical méthyle alors que la présence d'un oxygène en α du carbonyle ne modifie pas le spectre (I et IX). Par contre, un méthyle en β (*cis*) exerce une influence beaucoup plus faible.

La présence de deux substituants géminés en β donne lieu à un déplacement bathochrome exceptionnellement important : un radical en β (*cis*), dont la contribution individuelle est normalement faible, apporte alors une perturbation notable (comparer III et VI). Il nous avait déjà été donné de faire une observation similaire à propos de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de cétones éthyléniques conjuguées ([8]).

L'ensemble de ces résultats semble, en l'état actuel, difficile à coordonner; les effets des substituants sont différents de ceux qu'on observe aussi bien en série aliphatique qu'en série cyclopropanique, alors même que le cycle oxirane par lui-même ne se comporte pas autrement que le cycle à trois carbones. On ne peut donc que considérer globalement l'influence du groupe « oxirane substitué » et constater le classement suivant à l'égard du déplacement bathochrome de la bande $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle :

Me, Me (O) > Me (O) > Me (O) > (O) ≃ (cyclopropane) > Me (cyclopropane)

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) N. H. Cromwell et M. A. Graff, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 414.

(2) N. H. Cromwell et G. V. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 872.

(3) N. H. Cromwell et R. A. Setterquist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5752.

(4) N. H. Cromwell, F. H. Schumacher et J. L. Adelfang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 974.

(5) N. H. Cromwell, *Rec. Chem. Proc.*, 19, 1958, p. 214.

(6) J. L. Pierre, P. Chautemps et P. Arnaud, *Comptes rendus* (à paraître).

(7) G. W. Cannon et coll. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1660) signalent pour la cétone IX une bande $n \rightarrow \pi^*$ à 243 mμ. Nous avons également observé cette bande, mais la transition envisagée nous paraît plutôt correspondre à une autre bande que nous avons trouvée à la position indiquée sur le tableau II.

(8) M. Montagne et P. Arnaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2095.

(*Faculté des Sciences, rue Francois-Raoult, Grenoble, Isère.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude des systèmes électroniques du radical* PO. Note de MM. **Henri Guenebaut**, **Claude Couet** et **Bernard Coquart**, présentée par M. Georges Champetier.

De nouvelles émissions appartenant aux différents systèmes électroniques du radical PO sont caractérisées; des analyses vibrationnelles et rotationnelles (0,5 Å/mm) réalisées vis-à-vis des systèmes γ et $C' - {}^2\Pi_a$ sont présentées; elles permettent de préciser les valeurs des constantes de rotation B_v et D_v des états électroniques mis en jeu dans le système γ, d'identifier l'état C' à un état ${}^2\Sigma$ et l'état ${}^2\Pi_a$ à l'état fondamental du radical PO.

Poursuivant de récentes recherches spectroscopiques [(1), (2)] sur les systèmes électroniques du radical PO nous avons réalisé dernièrement diverses expériences qui nous ont permis de mettre en évidence de nouvelles caractéristiques de ces systèmes. Nous ne présentons ici, préalablement à de prochains Mémoires plus détaillés, que certains résultats relatifs à nos analyses des systèmes ultraviolets : γ et $C' - {}^2\Pi_a$.

ANALYSES VIBRATIONNELLES. — En plus des émissions du système γ mises en évidence par Ghosh et Ball (3) ainsi que par S. Rao (4) de nouvelles émissions appartenant à ce système ont pu être caractérisées et sont regroupées dans le tableau I.

Pour le système $C' - {}^2\Pi_a$ (5) de nouvelles émissions appartenant principalement à une séquence — 7 ont pu être observées. Elles sont regroupées dans le tableau II. Les caractéristiques rotationnelles indiquées correspondent à l'hypothèse d'un état supérieur ${}^2\Sigma$, que nous avons confirmée par analyse rotationnelle.

ANALYSES ROTATIONNELLES. — Elles ont été réalisées sous une dispersion moyenne de 0,50 Å/mm.

Système γ (transition ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_a$). — Par l'analyse des bandes (1, 0), (0, 0) et (0, 1), Rao (5) avait précisé avec certitude la nature des états mis en jeu dans cette transition et déterminé les constantes de rotation B_v.

Nous avons analysé la bande (0, 2) et repris l'analyse de la bande (0, 0) en la poursuivant jusqu'à des niveaux rotationnels beaucoup plus élevés, ce qui nous a permis de mettre en évidence l'influence de la constante D_v et de caractériser cette constante.

Pour les différentes branches des sous-bandes ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$ par exemple, les raies de rotation ont été identifiées jusqu'aux valeurs de J, indiquées dans le tableau III. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs de J auxquelles Rao s'était limité lors de ses analyses antérieures.

Les constantes de rotation B_v et D_v ont été déterminées par représentation graphique de $\Delta_2 F(J)/[J + (1/2)]$ en fonction de $[J + (1/2)]^2$; les valeurs obtenues (en cm^{-1}) sont regroupées dans le tableau IV. Les valeurs de $B''_0(3/2)$ et $B''_2(3/2)$ sont en accord avec celles données par Rao.

TABLEAU I. — *Système* γ.

Séquences.	Système $^2\Sigma - {}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$. λ (Å) air.	Système $^2\Sigma - {}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$. λ (Å) air.	ν (cm⁻¹) vide.	$v' - v''$.	Branches.
—1	–	2 495,99	40 052,18	4–5	Q_1
—2	2 574,22	–	38 835,08	5–7	$^oP_{12}$
	2 573,20	–	38 850,48	5–7	P_2, Q_2
	2 586,23	–	38 654,75	4–6	$^oP_{12}$
	2 584,99	–	38 673,29	4–6	P_2, Q_2
—3	2 651,25	–	37 706,83	5–8	$^oP_{12}$
	2 649,99	–	37 724,76	5–8	P_2, Q_2
	2 664,67	–	37 516,94	4–7	$^oP_{12}$
	2 663,54	–	37 532,85	4–7	P_2, Q_2
	2 678,50	–	37 323,24	3–6	$^oP_{12}$
	2 677,07	–	37 343,17	3–6	P_2, Q_2
	2 691,43	–	37 143,94	2–5	P_2, Q_2
	2 705,69	–	36 948,19	1–4	P_2, Q_2
—4	2 731,85	–	36 594,39	5–9	$^oP_{12}$
	2 730,39	–	36 613,96	5–9	P_2, Q_2
	–	2 715,73	36 811,60	5–9	P_1
	–	2 714,23	36 834,94	5–9	Q_1
	2 747,21	–	36 389,80	4–8	$^oP_{12}$
	2 746,06	–	36 420,04	4–8	P_2, Q_2
	–	2 730,87	36 607,53	4–8	P_1
	–	2 729,38	36 627,51	4–8	Q_1
	2 762,91	–	36 183,03	3–7	$^oP_{12}$
	2 761,78	–	36 197,83	3–7	P_2, Q_2
	–	2 744,88	36 420,69	3–7	Q_1
	2 778,60	–	35 978,73	2–6	$^oP_{12}$
	2 777,74	–	35 929,86	2–6	P_2, Q_2
	–	2 761,78	36 197,83	2–6	P_1
	–	2 760,54	36 214,94	2–6	Q_1
	2 795,23	–	35 764,68	1–5	$^oP_{12}$
	2 794,01	–	35 780,30	1–5	P_2, Q_2
	–	2 776,57	36 005,03	1–5	P_1
	–	2 775,46	36 019,43	1–5	Q_1

Les deux analyses réalisées conduisent, vis-à-vis de la valeur de B'_0 à un accord satisfaisant; la valeur obtenue 0,7965 présente cependant un écart important par rapport à la valeur que Rao avait proposée (0,7775). Cet écart se justifie facilement du fait des structures plus étendues dont nous disposons et des valeurs plus importantes prises par D_v dans l'état $^2\Sigma$.

Système $C' - {}^2\Pi_{r}$. — Jusqu'ici aucune analyse rotationnelle n'avait pu être réalisée à propos de ce système dont l'identification des états électroniques était par suite demeurée incertaine.

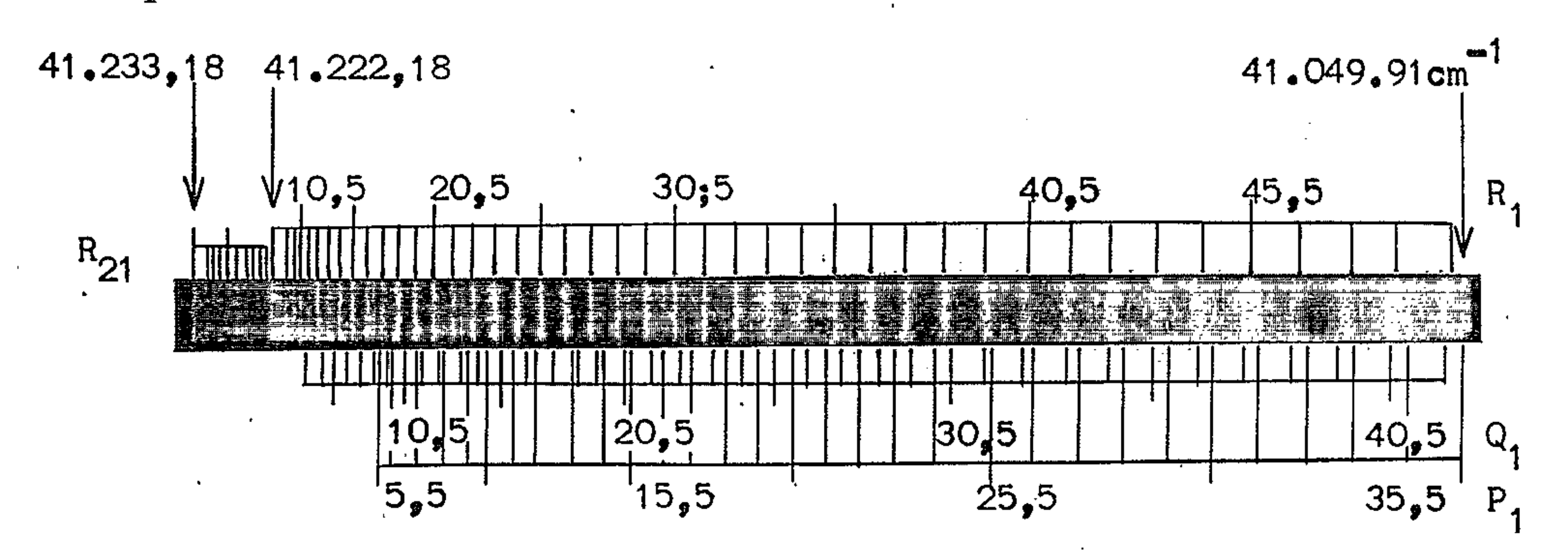
Nos enregistrements nous ont permis d'analyser les sous-bandes $C' - {}^2\Pi_{1/2}$ des bandes (0, 2) (voir spectre) et (0, 3). Nous avons pu confirmer que l'état

TABLEAU II. — *Système* C′ — $^2\Pi_a$.

Séquences.	Système C′ — $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$. λ (Å) air.	Système C′ — $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$. λ (Å) air.	ν (cm⁻¹) vide.	v′ — v″.	Branches.
—6	2 912,10	–	34 329,42	6–12	R_2
	2 913,34	–	34 314,81	6–12	Q_2
—7	–	2 875,42	36 767,32	2–9	R_{21}
	–	2 876,69	34 751,97	2–9	R_1
	2 895,43	–	34 527,06	2–9	Q_2
	–	2 901,67	34 452,81	3–10	R_{21}
	–	2 903,38	34 432,52	3–10	R_1
	2 948,33	–	33 907,59	4–11	R_2
	2 949,85	–	33 890,12	4–11	Q_2
	2 976,50	–	33 586,70	5–12	R_2
	2 977,85	–	33 571,47	5–12	Q_2
	3 005,06	–	33 267,51	6–13	R_2
	3 006,49	–	33 251,68	6–13	Q_2

inférieur de la transition était un état $^2\Pi$ régulier obéissant au cas *a* de Hund et montrer que l'état supérieur C′ était vraisemblablement un état $^2\Sigma$ et ceci pour plusieurs raisons :

1° La position des raies est conforme à celle qu'on peut prévoir dans une transition $^2\Sigma$—$^2\Pi_{1/2}$ et nous sommes parvenus à classer toutes les raies comme appartenant aux trois branches principales R_1, P_1 et Q_1 ainsi qu'à la branche satellite R_{21}.



2° Sous la dispersion utilisée le dédoublement Λ de l'état inférieur $^2\Pi_{1/2}$ ne produit aucun dédoublement des raies de rotation, preuve que l'état supérieur ne possède pas de dédoublement Λ et ne peut donc être qu'un état $^2\Sigma$.

3° Cependant, dans le cas où l'état supérieur serait un état $^2\Delta$ pour lequel le dédoublement Λ serait si faible qu'il n'entraînerait pas de dédoublement visible des raies nous aurions alors :

— Soit la même répartition que pour une transition $^2\Sigma$—$^2\Pi_a$; mais d'après Mulliken ([6]), les branches satellites, si elles peuvent se développer dans le cas où l'état $^2\Pi$ obéit au cas *a* de Hund, restent toujours faibles, ce qui n'est pas le cas ici.

— Soit une répartition différente, les têtes étant alors formées par les branches R_1 et Q_1 au lieu de respectivement R_{21} et R_1. Dans ce cas nous ne pourrions classer toutes les raies attribuées à la branche P_1 dans le cas d'une transition $^2\Sigma - ^2\Pi_{1/2}$ et nous devrions voir apparaître devant la tête R_1 des raies faibles appartenant à la branche R_{21}.

Nous n'avons pas envisagé la possibilité d'une transition $^2\Pi_b - ^2\Pi_a$ car une telle transition se caractérise par une seule tête visible par sous-bande.

En conclusion, il nous semble possible de dire que l'état supérieur est bien un état $^2\Sigma$ et d'indiquer les différents résultats numériques que nous avons obtenus, à l'issue de nos analyses.

Pour les différentes branches des sous-bandes $^2\Sigma - ^2\Pi_{1/2}$ les raies de rotation ont été identifiées jusqu'aux valeurs de J, indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III.

	Système $A\,^2\Sigma - ^2\Pi_a$.				Système $C'\,^2\Sigma - ^2\Pi_a$.	
	Bande (0, 0).		Bande (0, 2).		Bande (0, 2).	Bande (0,3).
P_2	54,5	(32,5)	47,5	R_{21}	8,5	8,5
Q_2	57,5	(36,5)	45,5	R_1	49,5	34,5
R_2	44,5	(27,5)	35,5	Q_1	44,5	35,5
$^0P_{12}$	27,5	–	21,5	P_1	37,5	30,5

La détermination des constantes B_v, effectuée selon la même méthode que pour les bandes du système γ conduit aux valeurs que nous avons regroupées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

	Sous-bande (0, 0).		Sous-bande (0, 2).	
	B_v.	D_v.	B_v.	D_v.
$A\,^2\Sigma$	0,7960	4.10^{-6}	0,7970	$4,8.10^{-6}$
$^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	0,7340	$1,7.10^{-6}$	0,7215	
	Sous-bande (0, 2).		Sous-bande (0, 3).	
	B_v.	D_v.	B_v.	D_v.
$C'\,^2\Sigma$	0,619	–	0,617	–
$^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	0,719	–	0,709	–

Les valeurs de $B''_2(1/2)$ et $B''_3(1/2)$ sont en accord avec celles données par Rao [4] pour le système γ, ce qui confirme que l'état inférieur de la transition est l'état fondamental $^2\Pi$ de la molécule PO.

(1) H. GUENEBAUT, C. COUET et D. HOULON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3457.
(2) H. GUENEBAUT, C. COUET et D. HOULON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6370.
(3) GHOSH et BALL, *Z. Phys.*, 71, 1931, p. 362.
(4) K. S. RAO, *Canad. J. Phys.*, 36, 1958, p. 1526.
(5) C. K. SANTARAM et P. T. RAO, *Z. Phys.*, 168, 1962, p. 553.
(6) R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.*, 3, 1931, p. 89.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, 26, rue Simon, Reims, Marne.*)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Le couplage quadripolaire de l'azote dans le cyanogène et la triéthylènediamine.* Note de MM. **Paul J. Haigh** et **Lucien Guibé**, présentée par M. Alfred Kastler.

Des mesures des fréquences de résonance nucléaire quadripolaire dans deux composés de l'azote on déduit les valeurs correspondantes des constantes de couplage quadripolaire du noyau d'azote dans ces molécules.

1. *Le cyanogène :* N≡C—C≡N. — On peut s'étonner de ce que la résonance quadripolaire de l'azote dans le cyanogène n'ait pas été observée plutôt : c'est peut-être parce que le produit n'était pas jusqu'à présent commercialement disponible et que sa préparation par calcination d'un cyanure présente des dangers par suite de la toxicité de ces composés. Actuellement le cyanogène est livré sous pression en bouteille d'acier (Matheson and Cy) et il est possible d'en remplir une ampoule de verre refroidie par un bain d'azote liquide, le gaz s'y solidifiant progressivement. L'ampoule, scellée, peut être conservée à la température ambiante bien que la pression y atteigne 5 atm à 21°C : un essai préalable a montré que ces ampoules résistaient à des pressions supérieures à 20 atm (diamètre des ampoules : 30 mm; volume : 30 cm^3; épaisseur du verre : environ 1,5 mm).

A la température de l'azote liquide, la résonance quadripolaire pure de l'azote du cyanogène se produit aux fréquences :

$$\nu_1 = 3{,}225 \text{ MHz},$$
$$\nu_2 = 3{,}178 \text{ MHz},$$

correspondant à un couplage

$$e^2Qq = 4{,}269 \text{ MHz},$$

d'asymétrie

$$\eta = 2{,}2\ \%.$$

Si l'on compare cette valeur du couplage quadripolaire à celles mesurées dans les nitriles de structure voisine :

Acétonitrile : $e^2Qq = 3{,}738$ MHz [(1), (2)];
Monochloracétonitrile : $e^2Qq = 3{,}894$ MHz (3);
Malononitrile : $e^2Qq = 3{,}921$ MHz (1);
Trichloracétonitrile : $e^2Qq = 4{,}052$ MHz (4),

on constate que ces valeurs sont peu différentes. Tout se passe comme si la triple liaison n'était que légèrement affectée par les substituants du deuxième atome de carbone voisin, conclusion qui résulte déjà de l'étude de la longueur de la triple liaison (5). Cette confirmation par la résonance quadripolaire de l'individualité de la triple liaison est d'autant plus intéressante que le couplage quadripolaire est beaucoup plus sensible que la longueur de la liaison aux différences de répartition des électrons de valence.

On notera aussi que pour l'ensemble des corps mentionnés ci-dessus, le couplage quadripolaire est fonction croissante du degré d'électronégativité du substituant : cet effet peut être interprété avec une expression du couplage quadripolaire dans les nitriles, établie dans une étude antérieure (3), e^2Qq est proportionnel à

$$\frac{1}{2}b - a + 1,$$

avec b, population de l'orbitale σ; a, population de chacune des orbitales π.

Un substituant électronégatif draine les électrons π et a diminue, ce qui entraîne l'augmentation du couplage e^2Qq.

A la température de l'hélium liquide, les fréquences sont

$$\nu_1 = 3,2381 \text{ MHz}, \qquad \nu_2 = 3,1886 \text{ MHz},$$

soit

$$e^2Qq = 4,2845 \text{ MHz}, \qquad \eta = 2,3\ \%.$$

A cette température la relaxation est très faible et la raie, intense lors du premier passage, est devenue inobservable après quelques passages par suite de la saturation par le champ radiofréquence; de plus, la raie n'est pas réapparue, même faible, après que nous ayons attendu 2 h pour laisser agir la relaxation.

2. *La triéthylènediamine :* $N\equiv(C_2H_4)_3\equiv N$ (TED). — Connue depuis quelques décades, cette substance présente une structure de cage analogue à celle de l'hexaméthylènetétramine (Hex). Elle a été commercialisée récemment (8), lorsque ses propriétés catalytiques dans la polymérisation des uréthanes furent mises en évidence.

A la température de l'azote liquide, la résonance se produit à la fréquence de 3,6935 MHz correspondant à un couplage quadripolaire à symétrie de révolution de 4,9247 MHz.

Ce couplage diffère de celui de l'hexaméthylènetétramine (6) : 4,5434 MHz, et l'interprétation de cette différence est rendue difficile par la complexité de ces deux molécules. Il faut en effet tenir compte :

a. de l'angle des liaisons de l'azote, de faibles différences pouvant avoir un effet appréciable sur le couplage comme nous l'avons vu pour les hétérocycles hexagonaux (7);

b. de l'interaction entre les atomes d'azote : il y a deux atomes d'azote reliés par trois groupes éthylène dans la TED contre quatre atomes d'azote reliés par six groupes méthylène dans l'Hex;

c. des liaisons hydrogène qui peuvent s'établir entre les molécules de chacun de ces composés.

En l'absence de variétés allotropiques nous pensons obtenir des données sur l'importance des liaisons hydrogène en essayant de déterminer le couplage de l'azote dans les hydrates de ces corps.

En se limitant, pour le moment, à des considérations qualitatives, nous pouvons rapprocher la différence de couplage quadripolaire entre la TED et l'Hex de celle observée entre la pyrazine et la *s*-triazine [7] en remarquant qu'on peut mettre en évidence des hétérocycles pyraziniques dans la molécule de TED et des hétérocycles triaziniques dans celle d'Hex, et que les différences de couplages sont dans le même sens pour ces deux paires de composés. Mais il est difficile de tirer des conclusions plus précises de cette remarque, car dans un cas les hétérocycles sont plans et dans l'autre ils ne le sont pas.

(1) P. A. CASABELLA et P. J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1105.
(2) P. A. CASABELLA et P. J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 314.
(3) L. GUIBÉ, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 177.
(4) H. NEGITA et P. J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 1876.
(5) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1960.
(6) G. D. WATKINS et R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 1062.
(7) L. GUIBÉ et E. A. C. LUCKEN, Colloque AMPÈRE, Louvain, 1964.
(8) La TED se trouve sous le nom de DABCO chez Houdry (Process and Chemical Cy, 1339 Chestnut Street, Philadelphia, Pa) qui nous a fourni l'échantillon utilisé dans les mesures.

(*Florida Presbyterian College, St.-Petersburg, Floride, États-Unis, P. J. H.*
et *Institut d'Électronique, Faculté des Sciences,* Bâtiment 220, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés magnétiques et électriques de* ReO_2 : *interprétation théorique.* Note (*) de MM. **John B. Goodenough, Pierre Gibart** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les deux variétés cristallines de ReO_2 présentent un paramagnétisme de Pauli et une conductibilité de type métallique. Un modèle de bandes est proposé, modèle qui rend compte des différentes propriétés de ReO_2.

Les oxydes des métaux de transition possèdent des couches électroniques d incomplètes. Ceci leur confère des propriétés électriques, magnétiques et cristallographiques particulières. Pour certains oxydes, on peut supposer que les électrons d du cation sont localisés, les effets de covalence entre les orbitales p des oxygènes et d du cation n'interviennent alors que comme une faible perturbation produisant un superéchange cation-anion-cation entre moments atomiques localisés de cations voisins. Cependant bien des oxydes de métaux de transition sont de caractère métallique et n'ont pas de moments atomiques spontanés. Pour ceux-ci la théorie conventionnelle du champ cristallin ne s'applique pas.

Les deux formes de ReO_2 — monoclinique et orthorhombique — présentent un paramagnétisme de Pauli [1] et une conductivité métallique [2]. Les deux structures ont été étudiées par Magnéli [3] qui a suggéré que les liaisons Re—Re étaient à l'origine des déformations de la structure rutile de base.

Il a été précédemment montré [4] que la théorie du champ cristallin devient inopérante quand les orbitales deviennent collectives plutôt qu'atomiques et ceci se produit dans deux cas :

1. La distance métal-métal est plus petite qu'une valeur critique qui a été évaluée semi-empiriquement dans le cas des éléments de la série $3d$:

$$R_c^{3d} = \{3,20 - 0,05\,m - 0,03\,(Z - Z_{Ti}) - 0,04\,S_i(S_i + 1)\}\ \text{Å},$$

où m est la charge formelle du cation, Z et Z_{Ti} sont respectivement les numéros atomiques du cation et de Ti, S_i est le nombre atomique de spin (dans le cas d'électrons localisés), pour la demi-couche d occupée contenant le plus petit nombre d'électrons. Cette distance est plus grande pour les éléments de la série $5d$ si bien que $R_c(ReO_2) > 2,76$ Å et qu'un sous-réseau de Re formant bandes est à prévoir quand la distance métal-métal est plus petite que 2,76 Å.

2. L'effet de covalence entre orbitales d du cation et p de l'oxygène est plus grand qu'une certaine valeur au-delà de laquelle la théorie des bandes doit remplacer celle du superéchange cation-anion-cation entre

moments atomiques localisés. Les résultats de mesures électriques et magnétiques sur des oxydes présentant les structures rutile et perovskite ont montré [(4), (5)] que pour les éléments des séries $4d$ et $5d$ avec $S_i \leq 3$, la théorie des bandes doit être utilisée quand la charge cationique est $m \geq 4$ et que les orbitales p_π de l'oxygène sont disponibles pour former une liaison covalente.

Dans les deux variétés de ReO_2, chaque atome d'oxygène a trois Re proches voisins formant un triangle, l'oxygène et les trois Re étant coplanaires. Il n'y a pas de Re proche voisin sur la normale à ce plan. En

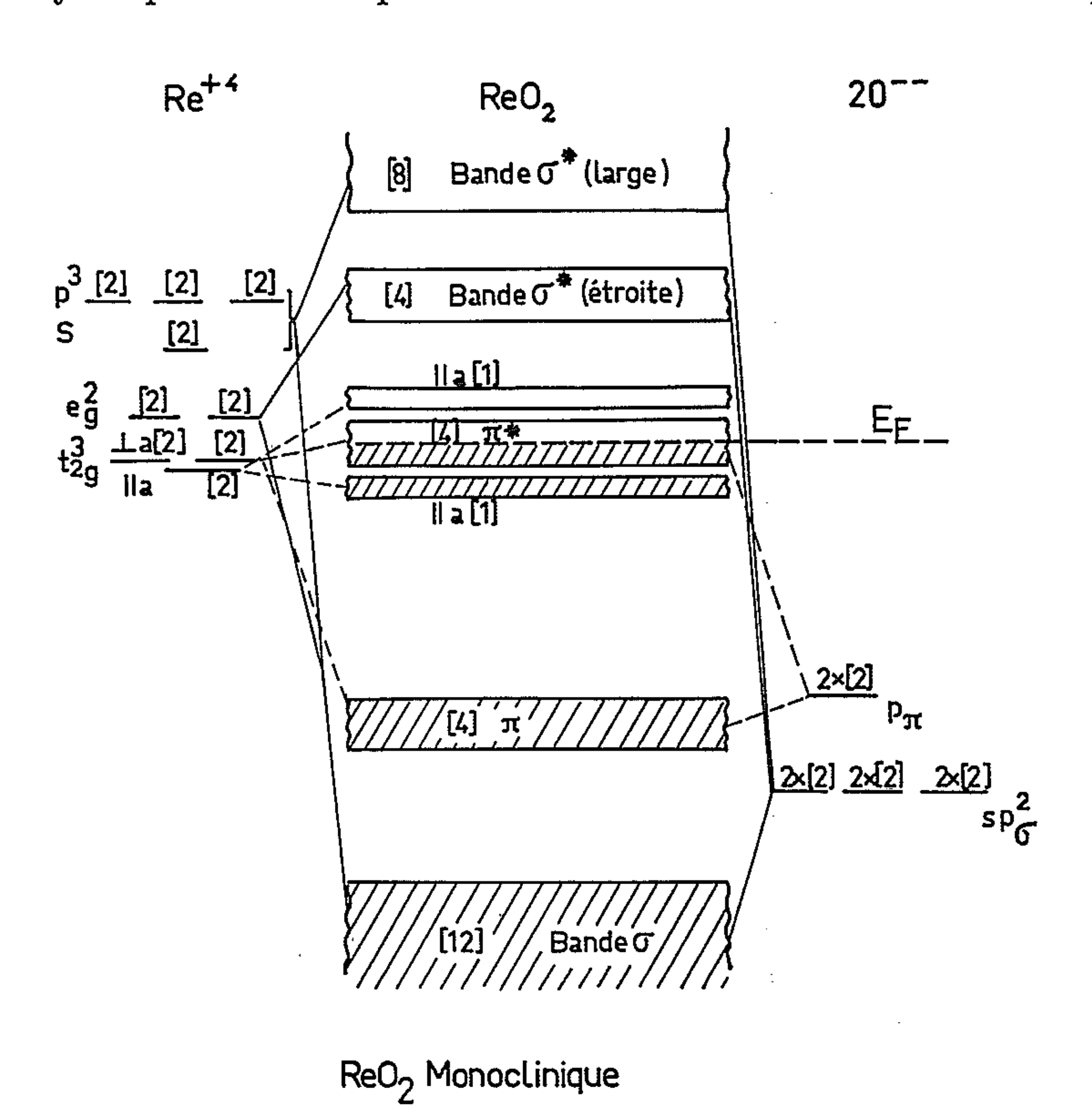


Fig. 1.

conséquence les atomes d'oxygène possèdent trois orbitales (sp_σ^2) formant des liaisons σ et une orbitale (p_π) disponible pour une liaison π. De plus, chaque variété de ReO_2 contient des chaînes d'octaèdres ReO_6 ayant des arêtes communes, les chaînes étant reliées par des sommets communs. ReO_2 monoclinique, qui est de type rutile déformé, présente des chaînes linéaires mais ondulées du fait d'un accouplement des atomes de rhénium qui présentent des distances Re—Re alternativement de 2,53 et 3,14 Å. Dans ReO_2 orthorhombique les chaînes sont en quinconce et les distances Re—Re sont uniformément de 2,61 Å. Par conséquent, les deux conditions pour lesquelles la théorie du champ cristallin ne s'applique pas se trouvent réunies et un modèle de bandes est nécessaire pour rendre

compte des liaisons métal-métal et du fort effet de covalence entre les orbitales $5d$ de Re et p_π de l'oxygène. Un diagramme d'énergie pour la structure rutile a déjà été proposé. ReO_2 monoclinique présente une déformation par rapport à cette structure qui change la symétrie de translation le long des chaînes linéaires de manière à ce que le sous-réseau cationique forme deux bandes $t_{2g\|a}$ par interactions Re—Re. Ceci est schématiquement représenté par la figure 1, les niveaux atomiques

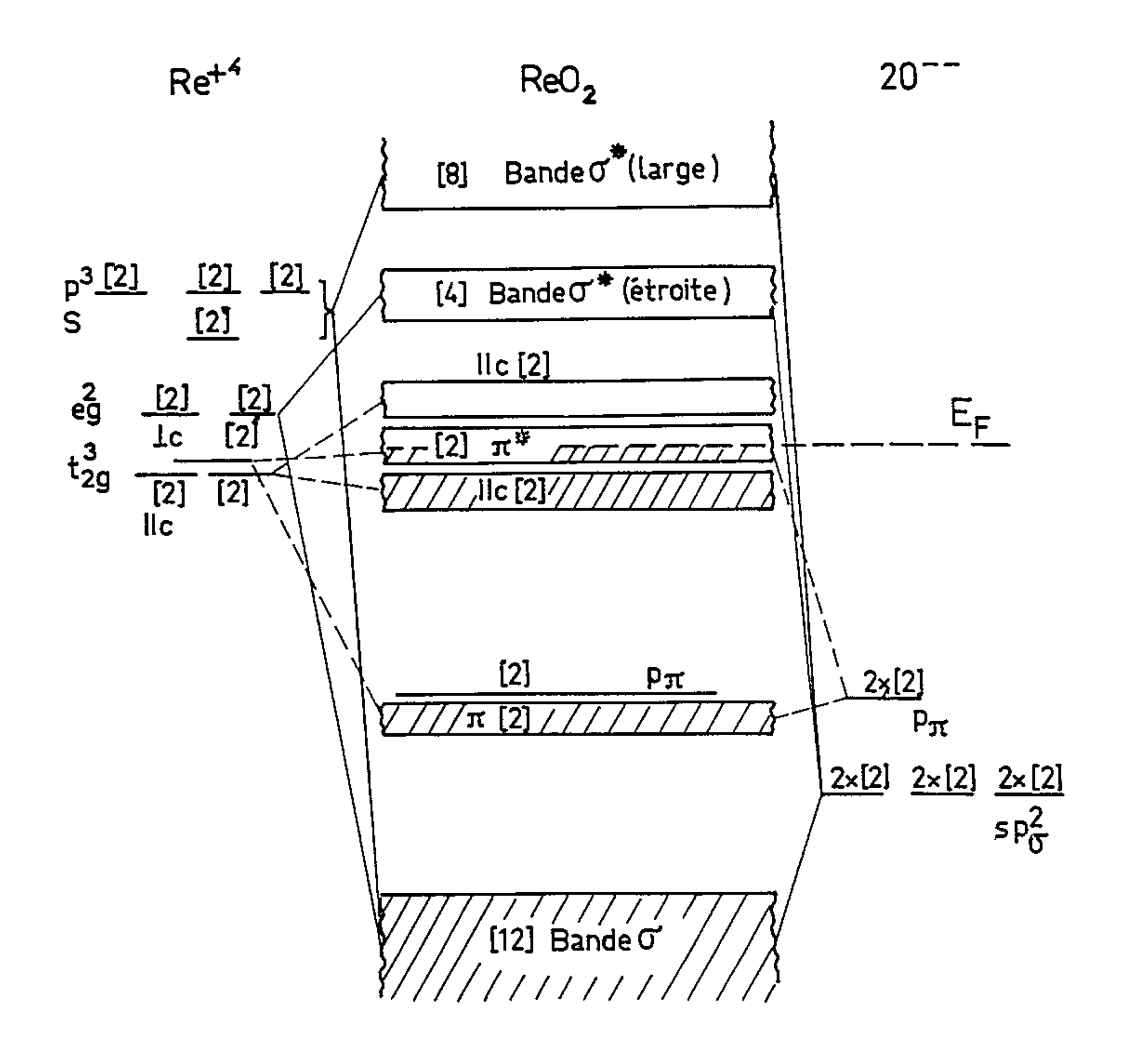


Fig. 2.

à droite et à gauche montrent la séparation due au champ cristallin. Les bandes π et π^* résultent de l'effet de covalence entre les orbitales cationiques $t_{2g\perp a}$ et anioniques p_π. Puisque la distance 3,14 Å entre paires cationiques dans la chaîne est probablement plus grande que R_c, les bandes $t_{2g\|a}$ peuvent présenter une faible largeur à cause de la formation d'états singulet et triplet par les couples Re—Re liés homopolairement.

Dans ReO_2 orthorhombique, deux orbitales de Re sont impliquées dans la liaison Re—Re (sous-réseau de cations formant bandes) et une seule orbitale de Re est disponible pour un fort effet de covalence avec les orbitales p_π de l'oxygène. Ceci est décrit par le diagramme de la figure 2. Même dans le cas où les bandes $t_{2g\|c}$ sont divisées, ainsi que représenté sur la figure 2 (ce qui n'est pas nécessairement le cas), les deux

variétés de ReO_2 seraient métalliques et présenteraient un paramagnétisme de Pauli, parce que la bande π^* est à moitié remplie dans chacun des deux cas.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

(1) P. GIBART, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4237.

(2) P. GIBART, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1525.

(3) A. MAGNÉLI et G. ANDERSON, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1378; A. MAGNÉLI, *Acta Cryst.*, 9, n° 12, 1956, p. 1038 et *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 28; B. O. MARINDER et A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 1635; A. MAGNÉLI et B. O. MARINDER, *Arkiv fôr Kemi.*, 21, 1963, p. 407.

(4) J. B. GOODENOUGH, *Colloque international du C. N. R. S. sur les composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide*, Bordeaux, septembre 1964 (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1200).

(5) J. B. GOODENOUGH et P. M. RACCAH, *J. Appl. Phys.*, Suppl. 36, 1965, p. 103.

(6) J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.*, Suppl. 37 (sous presse).

[J. B. G. : *Lincoln Laboratory*
(operated with support from the U. S. Air Force),
Massachusetts Institute of Technology,
Lexington, Massachusetts, U. S. A.;
P. G. et J. B. : *Laboratoire d'Électrochimie*
et de Chimie physique du Corps solide,
Faculté des Sciences, 2, *rue Goethe, Strasbourg, Bas-Rhin*.]

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Action de broyages prolongés sur les sulfures de zinc.* Note (*) de MM. **Yusuf Tekiz** et **Charles Legrand**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

L'action du broyage a été observée dans le cas de deux formes de ZnS-blende et würtzite. On a montré l'influence des déformations accumulées dans le réseau sur les domaines de stabilité et sur les transformations polymorphes.

Le sulfure de zinc se présentant sous deux formes cristallographiques : blende et würtzite, il a semblé intéressant dans la poursuite de nos travaux [(1), (2)] d'examiner le comportement de ces deux variétés vis-à-vis du broyage. La blende pure a été facilement préparée, mais la würtzite n'a pu être étudiée que sur des mélanges blende-würtzite.

Nous avons tout d'abord étudié l'évolution au cours du broyage, du profil des diverses raies. Ces profils s'interprètent de plus en plus par la forme Cauchy, ce qui nous a conduits à employer pour obtenir le paramètre β (largeur du profil intrinsèque), une courbe de correction qui résulte de la convolution des fonctions $g(x)$ (profil instrumental) $y = 1/(1 + a_1^2 x^2)^{3/2}$ et $f(x)$ (profil intrinsèque) $y = 1/(1 + a_2^2 x^2)$.

Dans le cas de la blende pure, la figure 1 montre la succession des courbes $\beta = f(\theta)$ obtenues pour des broyages de plus en plus prolongés; leur extrapolation jusqu'à l'axe $\theta = 0$ donne des valeurs de β_0 approximatives qui fournissent un ordre de grandeur des dimensions des grains en accord convenable avec les tailles de ces grains obtenues par microscopie électronique à condition de tenir compte de la microstructure interne des plus gros grains révélés par la microdiffraction et la dispersion des grains élémentaires par ultrasons en milieu HCl, 2 N.

La comparaison de la courbe obtenue par un broyage de 60 mn avec la courbe $\beta = \beta_0 (1/\cos\theta)$ montre clairement le rôle important des défauts de réseau parmi les causes de l'élargissement des raies.

Un traitement thermique (à 600° dans le vide pendant 24 h) amène la courbe caractéristique $f(\theta)$ à se déplacer parallèlement à elle mais mettant aussi en évidence la diminution de la fragmentation et la conservation approximative du taux de déformation. Cependant, un fait doit être signalé : l'apparition des raies de würtzite qui sont d'autant plus intenses que le broyage qui a précédé le traitement thermique a été prolongé.

On sait que pour la blende bien cristallisée, son point de transformation en würtzite se trouve situé vers 1020°C (3). Il semble donc que la température correspondant à ce point de transformation soit nettement abaissée lorsqu'on s'adresse à une blende à réseau perturbé et pour des conditions de température et de durée identiques, la quantité de würtzite formée semble proportionnelle au taux de déformation du réseau accumulé par broyage.

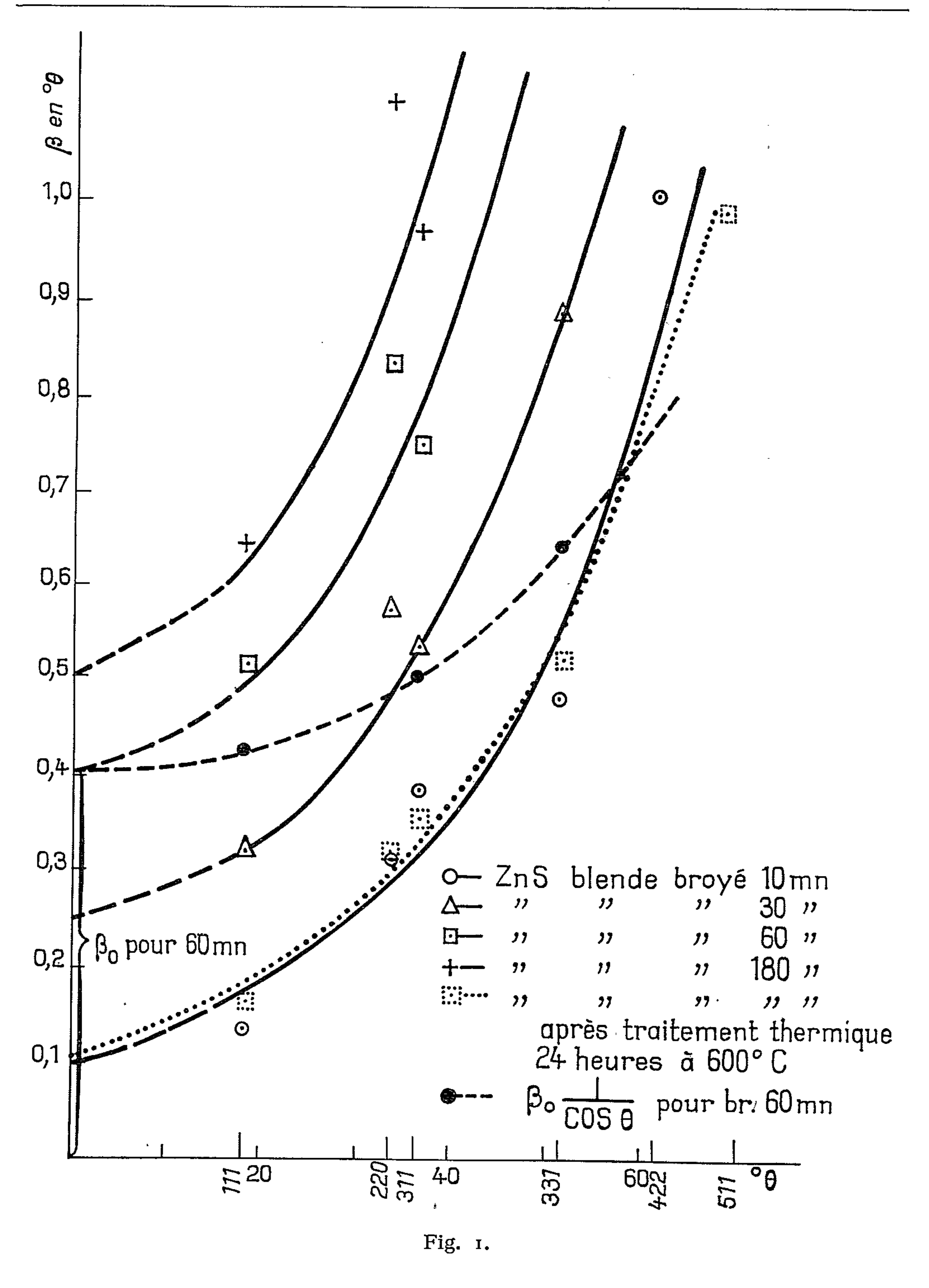


Fig. 1.

En ce qui concerne les mélanges blende-würtzite, nous avons observé comment évoluent simultanément les intensités des raies de diffraction caractéristiques de ces deux variétés. Les effets de recouvrement des raies ont été partiellement éliminés par l'emploi des deux radiations CuK_α et FeK_α.

La figure 2 reproduit les diagrammes enregistrés avec des échantillons correspondant à des durées de broyage variables. D'un examen superficiel, on pouvait conclure que les deux formes cristallines disparaissent par l'action du broyage avec des vitesses différentes, la würtzite apparaissant plus labile. Des résultats plus quantitatifs sont fournis par le comptage des impulsions et leur intégration dans des domaines angulaires définis 32 à 35°, 35 à 37° et 37 à 41° (angles 2 θ).

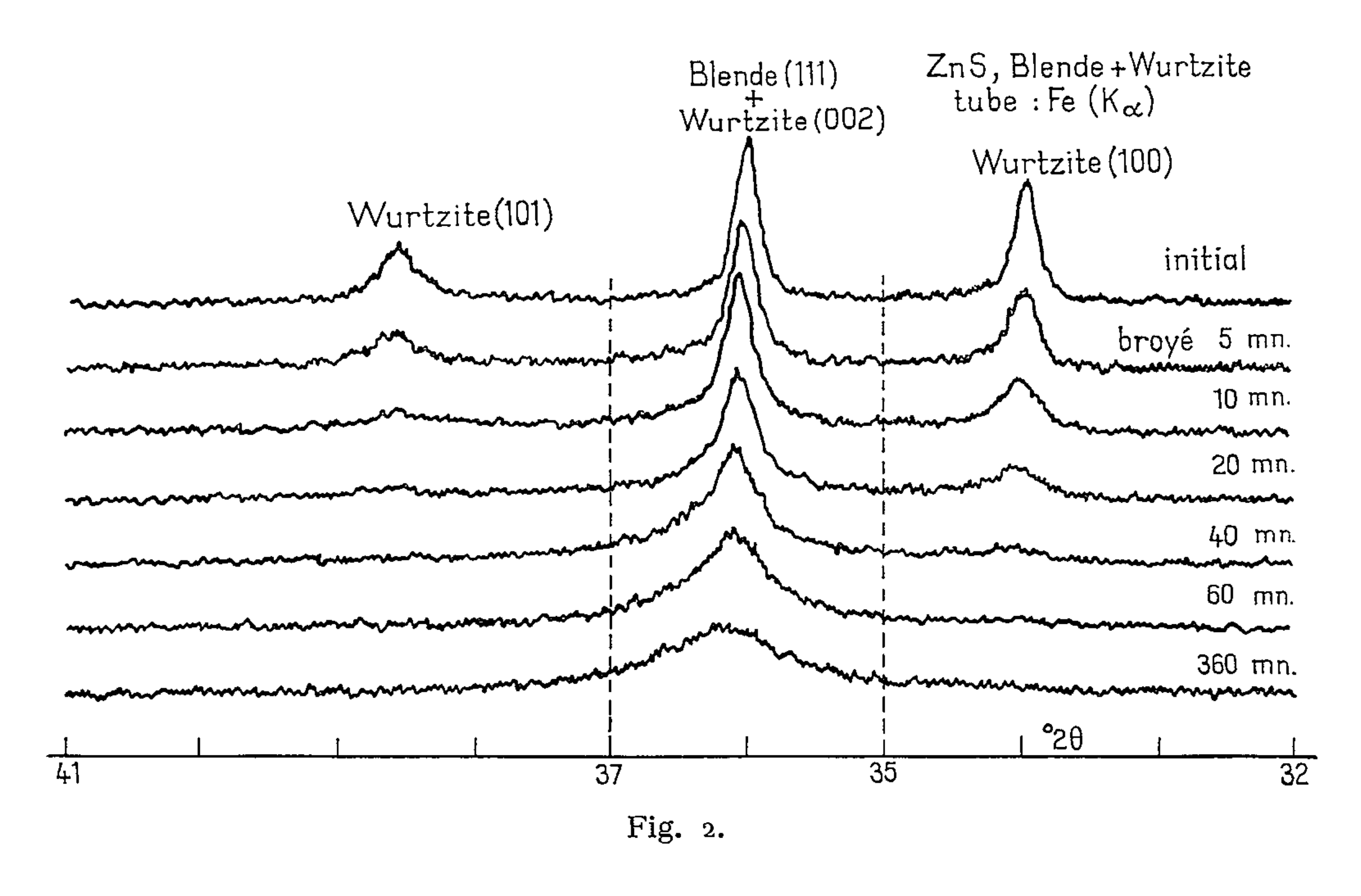


Fig. 2.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus. A titre de comparaison, la même expérience a été effectuée avec de la blende pure.

TABLEAU I.

	Intervalle 2 θ (°).	L'intensité en nombre d'impulsions. Durée de broyage. 5 mn.	10 mn.	20 mn.	40 mn.	60 mn.	360 mn.
Blende	32-35	63	40	166	136	110	246
	35-37	4 334	2 044	2 128	1769	1519	1256
	37-41	78	72	112	154	107	259
Blende + würtzite	32-35	588	466	389	314	202	209
	35-37	1 114	1 323	1 341	1592	1536	1406
	37-41	531	457	377	296	234	251

Pour la blende pure, on voit que l'intensité de la raie (111) contenue dans l'intervalle 35-37° diminue régulièrement pour les domaines angulaires contigus; on constate une légère augmentation à mesure que la raie de la blende diminue, ce qui s'explique par l'extension des « queues » de raies.

Au contraire, dans le cas du mélange blende-würtzite, on observe une augmentation de l'intensité de la raie [(111) blende + (002) würtzite] et une diminution des intensités des deux raies de würtzite (101) et (100).

La séparation des domaines angulaires est assez arbitraire, mais qualitativement on doit en déduire que la forme wurtzite diminue en faveur de la forme blende. La blende qui apparaît possède un réseau très déformé mais les mesures d'intensité montrent nettement que cette forme de ZnS se développe aux dépens de la würtzite.

Nous avons ainsi mis en évidence l'importance de l'action du broyage sur l'équilibre des formes polymorphes dans le cas de ZnS.

En conclusion, ces observations montrent que les transformations polymorphiques et la stabilité relative des diverses formes en présence sont en étroite relation avec leur perfection cristalline; les défauts du réseau favorisent le passage aux formes les plus stables à la température considérée et modifient les limites des domaines de stabilité.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) Y. Tekiz et C. Legrand, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1507.
(2) Y. Tekiz et C. Legrand, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1247.
(3) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, V, p. 235.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude des propriétés optiques, dans l'ultraviolet, des palladocyanures alcalino-terreux, en solution et cristallisés.* Note (*) de Mlle **Annie Macadré** et M. **Claude Moncuit**, transmise par M. René Lucas.

L'étude de l'absorption dans l'ultraviolet, en lumière polarisée, de monocristaux de palladocyanures de baryum, calcium et strontium, permet de mettre en évidence un dichroïsme très élevé. Le spectre d'absorption des vibrations lumineuses, parallèles aux ions complexes plans, présente, aux alentours de 32 000 cm^{-1}, une faible bande ($f \simeq 10^{-3}$) dont la position varie de quelques milliers de cm^{-1} suivant la nature du cristal. On observe, dans le spectre des solutions, une forte bande ($f \simeq 0,1$), à 49 200 cm^{-1}, non encore signalée.

Les cristaux de palladocyanures alcalino-terreux sont incolores. Leurs propriétés optiques, dans le visible, et leur structure ont été étudiées par H. Brasseur (1). Dans l'ultraviolet, les propriétés optiques de ces cristaux sont mal connues [(2), (3)]. Nous avons mesuré, au moyen d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 350, le spectre d'absorption, en lumière polarisée, de monocristaux de $Ba[Pd(CN)_4].4H_2O$, $Ca[Pd(CN)_4].5H_2O$ et $Sr[Pd(CN)_4].5H_2O$. Nous donnons également le spectre d'absorption de l'ion $[Pd(CN)_4]^{2-}$. Nous avons calculé la force d'oscillateur, f (4), de chacune des bandes observées.

Le spectre d'absorption de l'ion $[Pd(CN)_4]^{2-}$ est représenté sur la figure 1. Il comporte quatre maximums. La décomposition de ce spectre, telle que nous avons essayé de la faire, nous amène à considérer quatre bandes situées respectivement à 41 600 cm^{-1} ($f \simeq 10^{-2}$), à 45 400 cm^{-1} ($f \simeq 7.10^{-2}$), à 47 200 cm^{-1} ($f \simeq 3.10^{-2}$) et à 49 200 cm^{-1} ($f \simeq 10^{-1}$), et peut-être aussi une cinquième bande, très faible ($f \simeq 10^{-3}$), à 46 400 cm^{-1}, dont l'existence est suggérée par l'épaulement de la bande à 47 200 cm^{-1}.

La symétrie de l'ion palladocyanure est celle du groupe D_{4h}. On prévoit, selon la théorie des orbitales moléculaires, que l'énergie de l'orbitale $d_{x^2-y^2}(b^*_{1g})$, fortement antiliante de type σ, est supérieure à celle des autres orbitales d. L'état fondamental de l'ion $[Pd(CN)_4]^{2-}$ est un état ${}^1A_{1g}$, de configuration $[\ldots(d_{xz}d_{yz}, e_g)^4\ (d_{xy}, b_{2g})^2\ (d_{z^2}, a_{1g})^2]$. Les transitions $d \rightarrow d$, d'une orbitale d occupée vers l'orbitale vide $d_{x^2-y^2}(b^*_{1g})$, sont à l'origine des « bandes du champ cristallin ». L'examen du spectre de $[Ni(CN)_4]^{2-}$ nous a montré que, pour cet ion, ces bandes se rencontrent aux alentours de 30 000 cm^{-1}. Dans le cas de $[Pd(CN)_4]^{2-}$, elles doivent se situer à des nombres d'onde supérieurs, mais sont masquées par les fortes bandes qu'on observe également dans cette région. Seule la très faible bande à 46 400 cm^{-1} pourrait être attribuée à une transition de ce type.

Les quatre autres bandes ont des coefficients d'extinction molaire, $\varepsilon > 1000$, et l'on calcule des forces d'oscillateur, $f \geqq 10^{-2}$. Les bandes

à 41600, 45400 et 47200 cm^{-1} ont déjà été observées par C. K. Jorgensen [5] qui les a attribuées à des transitions de transfert de charge. Il s'agit, en effet, très vraisemblablement de transitions de transfert de charge, du type métal → groupe coordonné, d'orbitales d occupées vers les combinaisons linéaires $\pi^*(a_{2u})$, $\pi^*(e_u)$ d'orbitales π^* vides des groupes (CN), qui ont la symétrie compatible avec les forces d'oscillateur calculées. Pour préciser cette attribution, il faut connaître la différence d'énergie des orbitales $\pi^*(a_{2u})$ et $\pi^*(e_u)$, ainsi que l'ordre des niveaux d'énergie des orbitales d occupées. La séparation des orbitales $\pi^*(a_{2u})$ et $\pi^*(e_u)$ ne

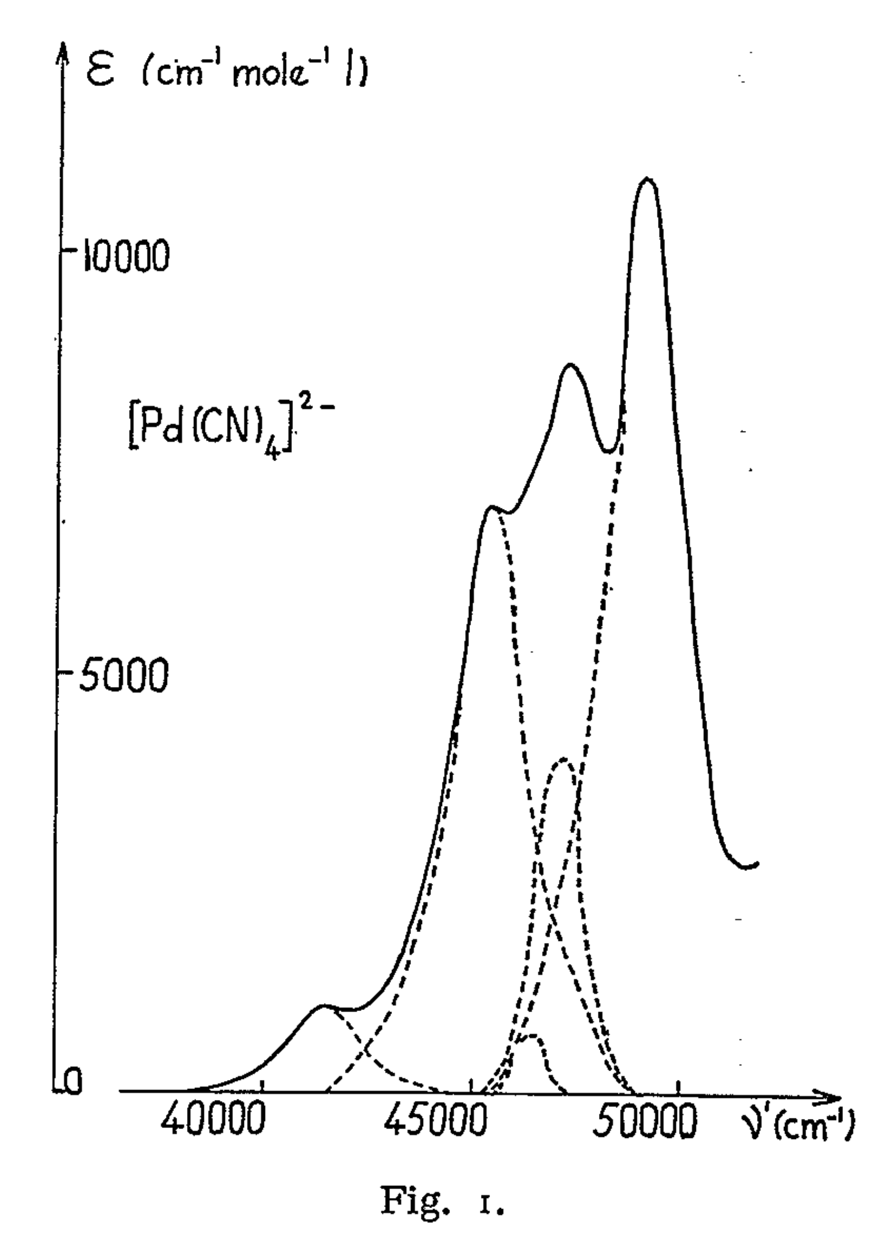


Fig. 1.

saurait être importante car leur interaction avec les orbitales de mêmes symétrie du métal, ou les interactions entre groupes (CN), doivent être faibles. On peut, d'autre part, classer les orbitales d, dans l'ordre des énergies croissantes, suivant : $d_{xz}, d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$. C'est l'ordre retenu pour expliquer le spectre de complexes de structure électronique analogue, les platocyanures [6]. Mais il est difficile d'évaluer, relativement à celle des autres orbitales d occupées, l'énergie de d_{z^2} [7]. Nous en discuterons ultérieurement.

La dernière bande, à 49200 cm^{-1}, n'a pas encore, à notre connaissance, été signalée. C'est la plus intense de toutes ($f \simeq 0,1$). On peut l'interpréter également comme une transition de transfert de charge, ou encore comme une transition $d \rightarrow p$, soit $4d_{z^2}(a_{1g}) \rightarrow 5p_z(a_{2u})$, car l'énergie de l'orbitale $5p_z(a_{2u})$ est bien plus faible que celle de $5p_x$, $5p_y(e_u)$, antiliante de type σ.

Dans les cristaux, les ions $[Pd(CN)_4]^{2-}$, dont la symétrie est alors réduite à celle du site qu'ils occupent, sont disposés suivant des plans équidistants, parallèles au plan (001). Dans le cas de $Ca[Pd(CN)_4].5H_2O$, orthorhombique, les ions complexes sont normaux à l'axe *c* du cristal. Dans le cas des palladocyanures de baryum et de strontium, monocliniques, la direction de la normale à l'ion complexe plan et celle de l'axe *c* font entre elles un petit angle que nous calculons, en tenant compte de la valeur de l'angle β [1], respectivement égal à 14°28′ et 7°1′; mais l'axe binaire, *b*, reste toujours parallèle au plan de l'ion complexe.

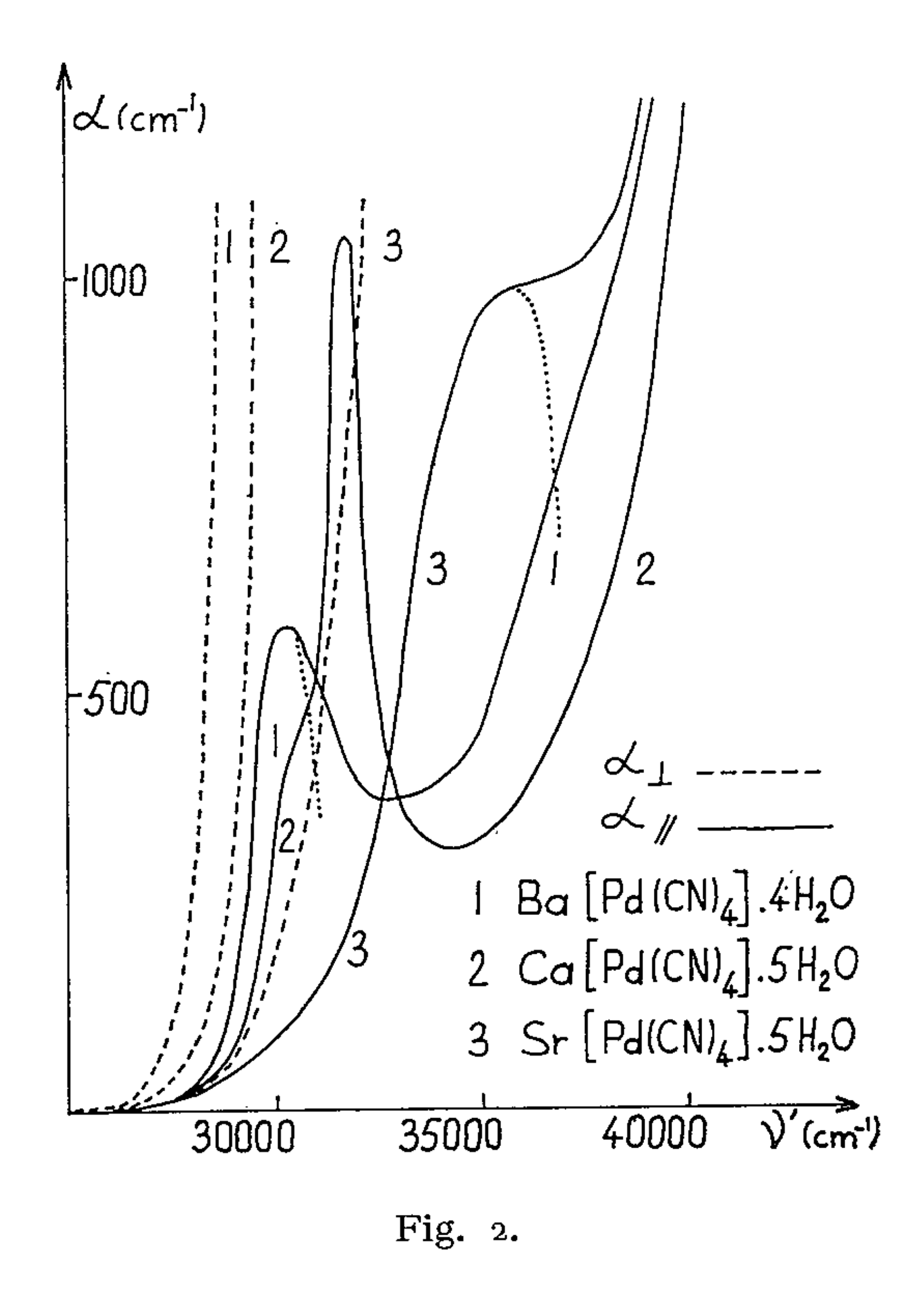


Fig. 2.

Nous avons taillé des lames monocristallines, à faces parallèles, à partir de monocristaux des palladocyanures que nous avons préparés. Nous avons orienté convenablement ces lames de manière à obtenir le coefficient d'absorption des vibrations lumineuses parallèles à l'axe *b*, donc au plan de l'ion complexe, que nous notons $\alpha_{\parallel}$, et des vibrations parallèles à l'axe *c*, c'est-à-dire sensiblement normales au plan de l'ion complexe, que nous notons $\alpha_{\perp}$. En effet, puisque dans les cristaux les ions $[Pd(CN)_4]^{2-}$ sont parallèles entre eux, les transitions dipolaires restent parallèles ou perpendiculaires au plan de l'ion complexe. Nous représentons les spectres obtenus sur la figure 2.

Nos résultats montrent que ces cristaux, incolores, présentent dans le proche ultraviolet un dichroïsme très élevé. L'absorption des vibrations lumineuses normales aux plans des ions complexes est très intense et

n'a pu être mesurée par suite de l'impossibilité d'obtenir des lames suffisamment minces. Dans le spectre d'absorption des vibrations parallèles aux plans des ions complexes, nous avons caractérisé une bande peu intense ($f \simeq 10^{-3}$), dont la position varie suivant la nature du cristal. La position, ν', et la force d'oscillateur, f, de cette bande, sont données, pour les cristaux examinés, par

$Ba[Pd(CN)_4].4H_2O$, $\nu' = 30\,300\ cm^{-1}$, $f = 0,6.10^{-3}$, $\frac{c}{2} = 3,37\ Å$;

$Ca[Pd(CN)_4].5H_2O$, $\nu' = 31\,700\ cm^{-1}$, $f = 1,1.10^{-3}$, $\frac{c}{2} = 3,32\ Å$;

$Sr[Pd(CN)_4].5H_2O$, $\nu' = 35\,700\ cm^{-1}$, $f = 2,6.10^{-3}$, $\frac{c}{2} = 3,63\ Å$,

$c/2$ représente la distance Pd-Pd, dans la maille cristalline [1].

Ce déplacement, observé dans l'ultraviolet dans le cas des palladocyanures, est analogue à celui qu'on observe dans le visible, dans le cas des cristaux diversement colorés de complexes voisins, les platocyanures, dont le spectre d'absorption, $\alpha_{\parallel}$, présente une faible bande qui se déplace vers les courtes longueurs d'onde lorsque la distance Pt-Pt augmente [8]. Les « bandes du champ cristallin » se rencontrent, dans les solutions de palladocyanures, à des nombres d'onde supérieurs à $40\,000\ cm^{-1}$. Il a, par ailleurs, été reconnu que l'énergie des orbitales d était peu sensible à l'influence de l'entourage de l'ion dans les cristaux [6]. Nous écartons donc l'hypothèse de transitions $d \to d$ pour expliquer les faibles bandes de l'absorption $\alpha_{\parallel}$ des cristaux de palladocyanures, mais l'absence de données suffisantes ne nous permet pas d'aller plus avant dans cette interprétation. Nous signalerons, enfin, que le parallélisme entre le déplacement de la bande vers les courtes longueurs d'onde et l'accroissement de la distance Pd-Pd n'est pas rigoureusement respecté, le palladocyanure de baryum fait exception.

(*) Séance du 30 août 1965.

(1) H. Brasseur et A. de Rassenfosse, *Mémoires de l'Académie royale de Belgique* (classe des Sciences), 16, 1937.

(2) S. Yamada, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1182.

(3) M. L. Colin, *Mémoires de l'Académie royale de Belgique* (classe des Sciences), 49, 1963.

(4) R. Reiss, *Cahiers de Physique*, 104, 1959.

(5) C. K. Jorgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, 1962, p. 198.

(6) C. Moncuit et H. Poulet, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 353.

(7) H. B. Gray, *Proc. 8th Intern. Conf. Coord. Chem.*, Vienna, 1964, p. 133.

(8) C. Moncuit, *J. Phys. Rad.*, 24, 1964, p. 833.

(*Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ÉLECTROLUMINESCENCE. — *Étude simultanée des brillances de deux cellules électroluminescentes gazeuses d'épaisseurs différentes. Étude du déphasage tension-onde de brillance. Conclusion.* Note (*) de M. **Jean Hoarau**, transmise par M. Alfred Kastler.

Nous étudions simultanément les brillances de deux cellules d'épaisseurs différentes soumises à la même tension et à la même pression. Nous montrons que le déphasage onde de brillance-tension dépend de l'épaisseur d'air soumis à la décharge.

Dans des Notes précédentes [(1) à (4)] nous avons d'abord étudié la brillance moyenne d'une cellule à décharge gazeuse en fonction de la pression, de la tension et de la fréquence, et ensuite, nous nous sommes attaché à l'étude du déphasage tension-onde de brillance. Nous la continuons pour des cellules d'épaisseurs différentes.

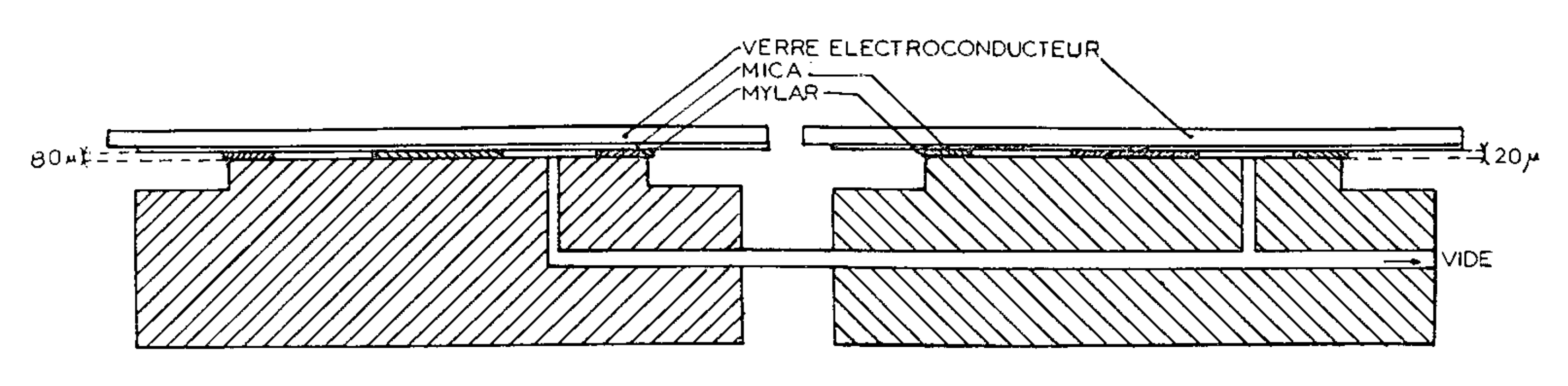


Fig. 1.

Ces deux cellules (*fig.* 1) d'un type décrit dans une Note précédente (1), sont reliées pour que la pression soit la même dans les deux cavités gazeuses d'épaisseurs 20 et 80 µ. Ces cellules sont alimentées sous la même tension (500 V) et la même fréquence (50 Hz). Lorsque la pression varie, le déphasage passe par un maximum en même temps que la brillance (3), ce maximum ayant lieu sous une pression de 400 mm de mercure pour la cellule de 20 µ (*fig.* 2) et sous 90 mm de mercure pour celle de 80 µ (*fig.* 3).

La pression passant de 100 à 400 mm de mercure, le déphasage croît en même temps que la brillance pour la cellule de 20 µ (branche AB de la figure 2) tandis qu'il décroît pour la cellule de 80 µ en même temps que la brillance (branche CD de la figure 3). Les oscillogrammes des figures 4 *a*, 5 *a* et 6 *a* montrent que le déphasage décroît quand la pression varie de 140 à 400 mm de mercure (partie CD de la courbe de la figure 3) pour une épaisseur de 80 µ, alors que les figures 4 *b*, 5 *b* et 6 *b* laissent voir que le déphasage croît quand la pression varie dans le même domaine (partie AB de la courbe de la figure 2) pour une épaisseur d'air de 20 µ.

Nous voyons donc que les ondes de brillance émises par des cellules d'épaisseurs différentes, soumises aux mêmes tensions, fréquences et pressions, présentent entre elles une différence de phase.

La superposition de deux ondes provenant de deux cellules électroluminescentes d'épaisseurs différentes doit donc donner une onde de brillance avec deux pics. Nous les observons sur les figures 4 *c* et 6 *c* alors qu'ils n'apparaissent pas sur la figure 5 *c*, les deux ondes primitives (*fig.* 5 *a* et 5 *b*) ne présentant pas entre elles un déphasage suffisant.

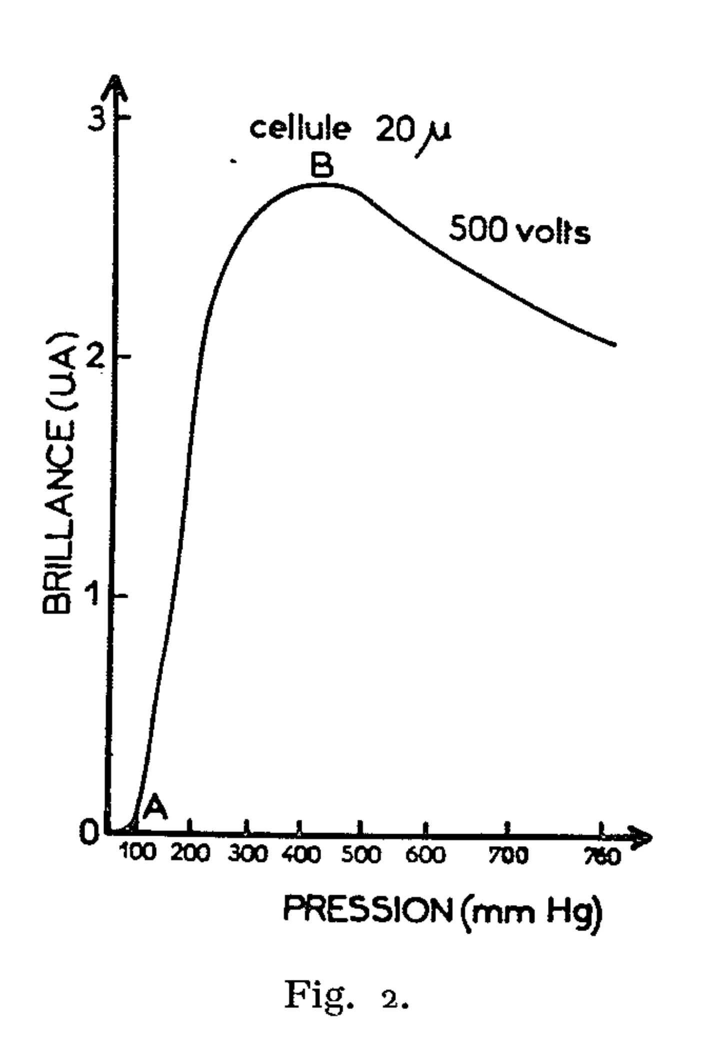


Fig. 2.

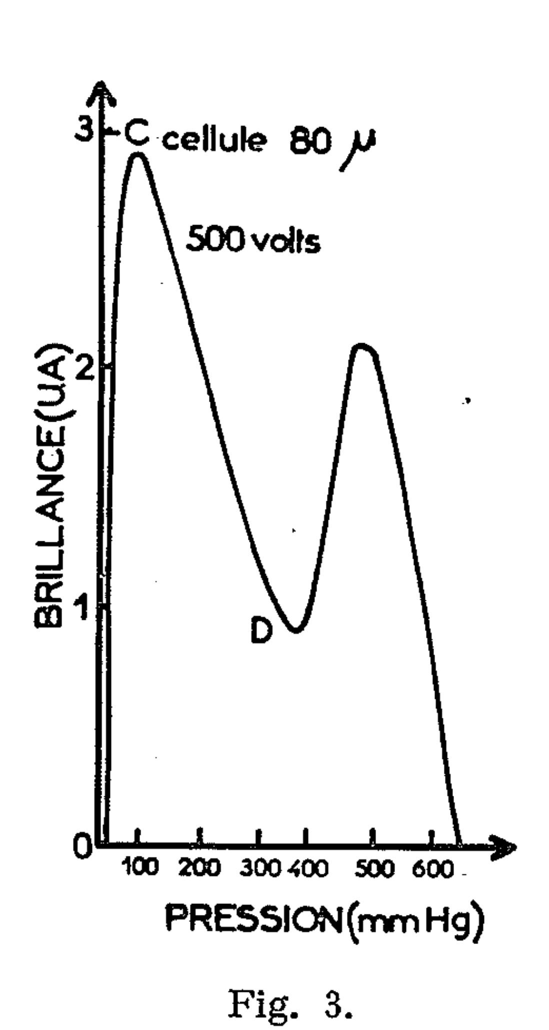


Fig. 3.

Il est donc important de noter qu'une variation d'épaisseur de la zone gazeuse d'une cellule électroluminescente peut être responsable de l'apparition d'un second pic sur l'onde de brillance, second pic à rapprocher de ceux obtenus en électroluminescence minérale [(5), (6)] et organique (7).

Conclusion. — Nous rappelons les principaux résultats mis en évidence dans notre étude de la brillance de cellules électroluminescentes gazeuses.

1° Nos cellules ne s'illuminent qu'en champ alternatif comme les cellules électroluminescentes organiques ou anorganiques. Les champs utilisés variant de 10^4 à 10^5 V/cm comme en électroluminescence organique.

2° Lorsque la pression varie de 1 à 760 mm de mercure nous obtenons un premier maximum de brillance stable, puis un minimum et un deuxième maximum instable pour des cellules à couche gazeuse d'épaisseur 40 à 80 μ alors que seul subsiste le premier maximum pour des cellules moins épaisses (20 μ).

3° Nous observons un déplacement du minimum et du deuxième maximum vers des pressions plus grandes quand la tension augmente.

4° Quelle que soit la pression, la brillance croît avec la tension, et la fréquence (jusqu'à un palier obtenu pour 15 000 Hz). Cette variation de brillance présente des analogies avec celle des cellules électroluminescentes organiques et minérales.

5° L'onde de brillance émise par une cellule électroluminescente est stable sauf dans la région du deuxième maximum.

6° Le déphasage tension-onde de brillance :

— croît avec la tension;

— décroît avec la fréquence comme en électroluminescence du solide;

— passe par un maximum pour une pression correspondant au premier maximum de brillance.

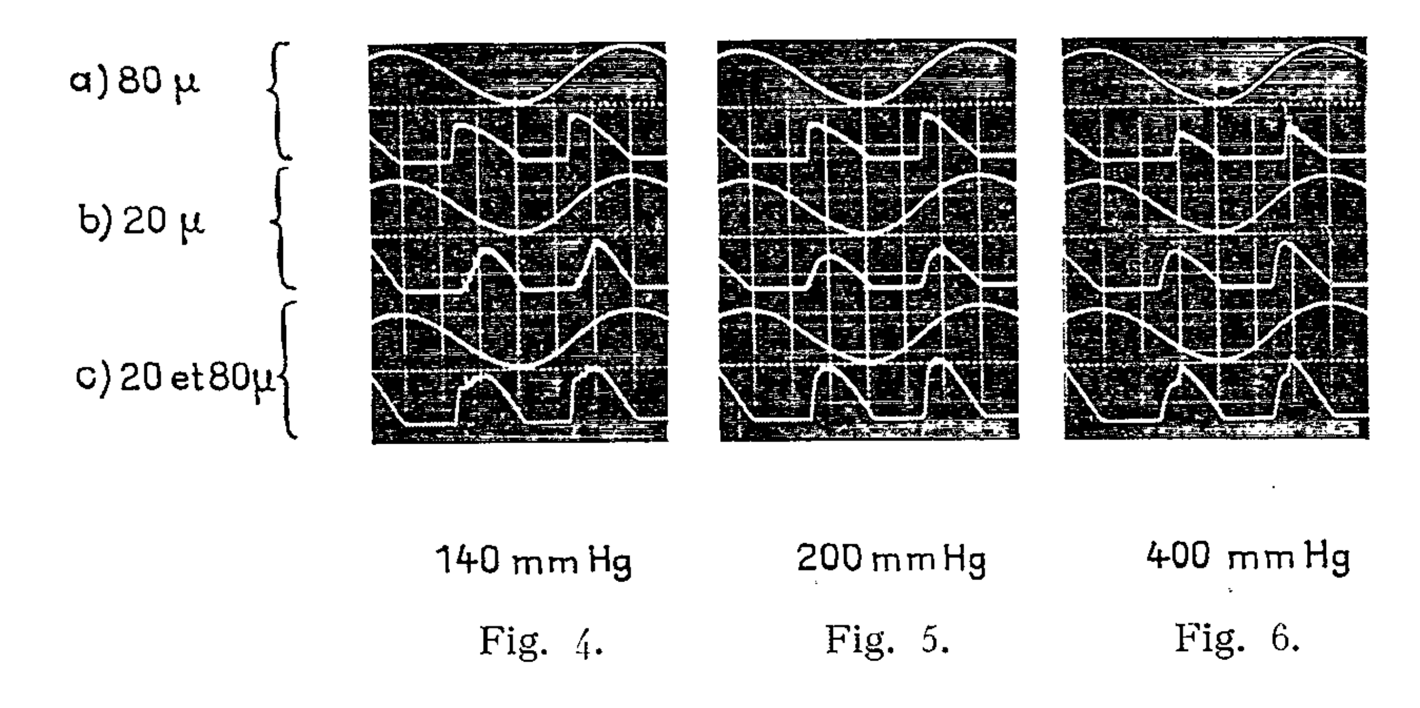


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Pour conclure, nous ferons remarquer que, dans cette étude, nous avons vu l'influence des principaux facteurs dont dépend l'électroluminescence gazeuse en nous préoccupant uniquement de la brillance totale émise par la cellule. Pour mieux connaître l'origine de cette émission, il faudrait étudier son spectre et surtout l'évolution de ce spectre lorsque la tension ou la pression varie.

Nous espérons pouvoir donner bientôt le résultat de nos travaux sur l'étude spectrale des cellules électroluminescentes gazeuses.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) J. Hoarau, R. Ventre et F. Abetino, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1831.
(2) J. Hoarau, R. Ventre et F. Abetino, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1953.
(3) J. Hoarau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2083.
(4) J. Hoarau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2212.
(5) G. Destriau, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 307.
(6) J. Mattler, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 725.
(7) S. Namba, M. Yoschizawa et H. Tamura, *J. Appl. Phys. Jap.*, 28, n° 8, 1959, p. 439.

(*Laboratoire de Physique P. C. B. I.,*
Faculté des Sciences, Marseille, place Victor-Hugo, Bouches-du-Rhône.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique des protons de α, α-diphényl-β-picryl hydrazyl à basse température.* Note (*) de M. **You-Hing Tchao**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — L'étude de la raie de la R. M. N. des protons de DPPH cristallisée dans le benzène par la technique de la double résonance à température ambiante et dans différents champs directeurs (¹) montre que par suite de la forte interaction d'échange, les protons sont fortement couplés avec l'électron célibataire sous forme scalaire. La saturation des transitions électroniques supprime les champs hyperfins créés par ce type de couplage aux niveaux des protons,

$$H_{h.f.} = \sum_i a_i I_i \langle S \rangle.$$

Pour une structure non résolue, la suppression du champ hyperfin se traduit par un rétrécissement de la raie de même grandeur que ce champ; de nombreux auteurs [(³) à (⁶)] ont montré que la structure de la raie des protons de DPPH comporte cinq composantes et peuvent être attribuées aux protons des sites :

(*a*) para-(phényl); (*b*) ortho-(phényl);
(*c*) composante centrale d'origine non connue;
(*d*) méta-(phényl); (*e*) méta-(picryl).

Afin de connaître l'intensité totale du signal des protons du DPPH en poudre utilisé dans l'expérience (chaque molécule contient 1 électron et 12 protons), nous avons mesuré le rapport R_1 des intensités des signaux électroniques aux signaux nucléaires à la même fréquence (¹) à basse température; les mesures donnent $R_1 = 57 \pm 3$ à comparer à la valeur prévue $R_1 = (N/n)\ (\gamma_e/\gamma_n) = 55$. Ceci montre que la structure à « cinq composantes » de la raie des protons de DPPH est bien produite par les 12 protons de la molécule. Or, les nombreux résultats expérimentaux indiquent que les composantes satellites (*a*), (*b*), (*d*) et (*c*) sont produites par le couplage hyperfin des protons avec l'électron célibataire. Cependant l'intensité globale de ces raies satellites est trop faible [(⁵), (⁶)] (de l'ordre de 10 à 15 % à H ≠ 3 300 Oe, $T \simeq 4{,}2^\circ K$) pour être attribuée à l'intensité totale des 12 protons de la molécule.

Il est donc intéressant d'étudier cette structure à basse température par la technique de la double résonance, afin de connaître la nature du couplage de l'électron-proton de la composante centrale (qui constitue le reste de l'intensité du signal des 12 protons) pour mieux connaître le mécanisme de la relaxation spin-réseau des différents protons de la molécule de DPPH.

Appareillage. — Le spectrographe à 3 cm de forte puissance (magnétron de 10 W) est de type classique (1), la cavité rectangulaire fonctionne dans le mode H_{012}; elle est enfermée dans une boîte cylindrique en laiton servant à isoler le réfrigérant de la cavité; l'hélium gazeux introduit à l'intérieur de la cavité et de la boîte cylindrique servira de gaz d'échange. Le spectrographe nucléaire est du type classique (1), la bobine excitatrice remplie de 1 cm^3 de DPPH en poudre est placée à l'intérieur de la cavité à la position de $\lambda_g/2$. L'enregistrement du signal de la R. M. N. s'effectue par détection synchrone, modulation en champ de 1 Oe à 73 Hz et balayage lent en fréquence, 100 kHz/mn.

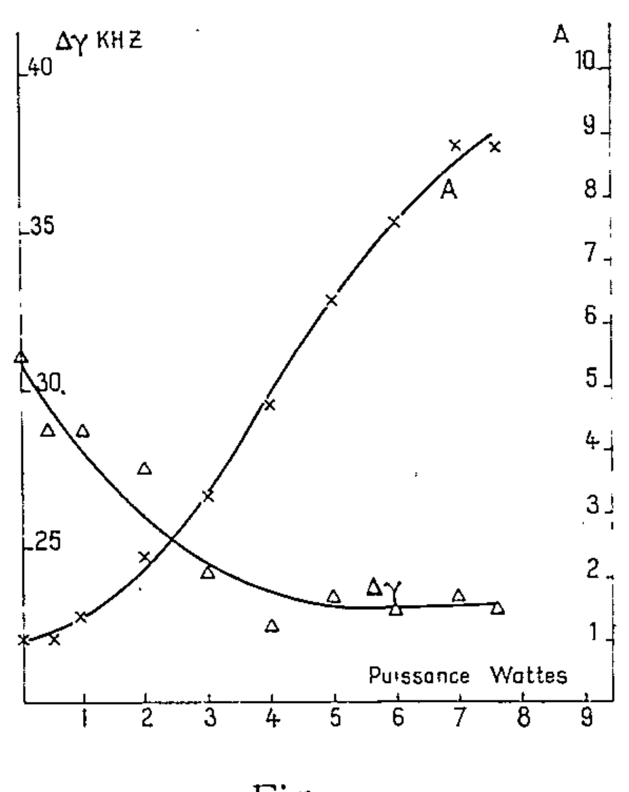


Fig. 1.

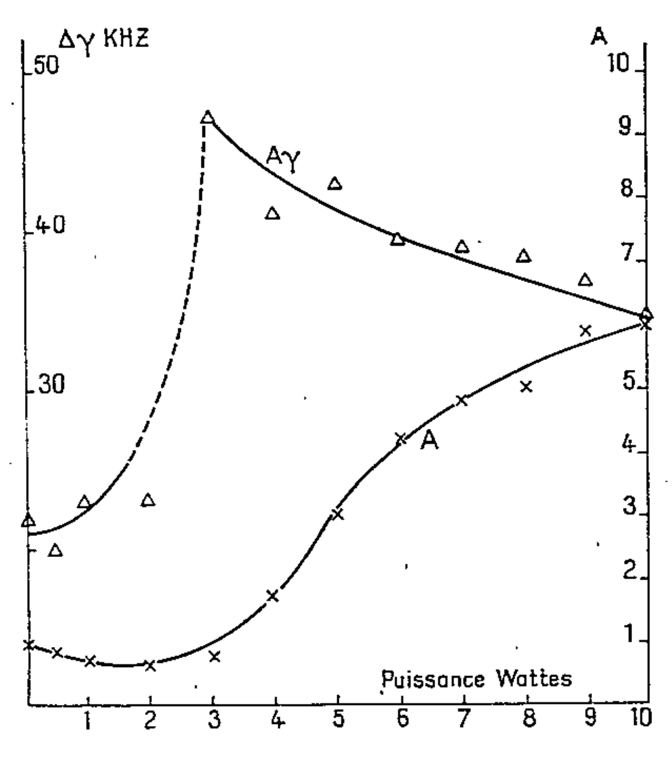


Fig. 3.

Résultats obtenus. — 1° *A la température d'azote liquide* (H/T ≠ 42). — La structure est non résolue, la raie de résonance des protons du DPPH se situe à la fréquence des protons de l'eau; sa largeur entre points d'inflexion est $\Delta\nu = 31 \pm 2$ kHz.

Lors de l'application et de l'augmentation de la puissance hyperfréquence, l'intensité de la raie s'amplifie et sa largeur diminue (*fig.* 1). Pour une puissance de P ≠ 7,5 W, l'amplitude du signal est augmentée d'un facteur de A ≠ 9 environ, tandis que sa largeur se rétrécit à $\Delta\nu = 23 \pm 2$ kHz. L'ordre de grandeur de ce rétrécissement $\delta\nu \simeq 8$ kHz obtenu par la saturation des transitions électroniques est en bon accord avec la grandeur du champ hyperfin observée par de nombreux auteurs [(1) à (6)].

2° *A la température d'hydrogène liquide* (H/T ≠ 160). — La structure est résolue en deux composantes :

— l'une principale constituée par les composantes (*a*), (*b*) et (*c*) située à la fréquence des protons de l'eau, sa largeur est $\Delta\nu = 22 \pm 2$ kHz, l'autre satellite constituée par les composantes (*d*) et (*e*), située à plus basse fréquence. Le rapport de l'intensité de la composante principale à la composante satellite est de l'ordre de 6,5 environ.

L'écartement entre les deux composantes de la structure est de $\delta\nu = 33 \pm 2$ kHz, cette grandeur est en bon accord avec les résultats obtenus par de nombreux auteurs [([1]) à ([6])].

Lors de l'application et de l'augmentation de la puissance hyperfréquence, la composante satellite augmente peu en intensité et se déplace en s'approchant de la composante principale dont l'intensité décroît légèrement (*fig.* 2), tandis que sa position ne change pas. Pour $P \simeq 3$ W, la composante satellite disparaît en fusionnant avec la composante principale pour former une raie unique, sa largeur est alors $\Delta\nu = 47 \pm 2$ kHz. Pour $P > 3$ W, la raie se rétrécit et son intensité augmente; pour $P \simeq 10$ W, sa largeur est réduite à $\Delta\nu = 33 \pm 2$ kHz, et son intensité est amplifiée d'un facteur de 6 environ (*fig.* 3).

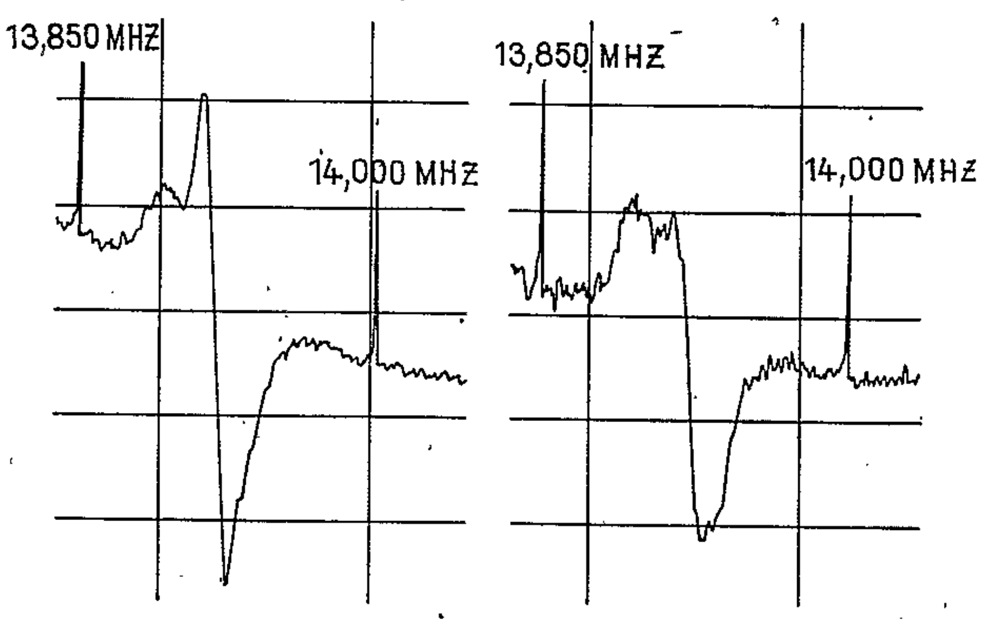


Fig. 2.

Discussion. — 1. *A* T = 77°K. — Dans ces conditions expérimentales, la structure est non résolue. Les résultats obtenus à T = 77°K par Gutowsky ([2]) et Reimann ([4]) dans un champ beaucoup plus élevé (où la structure est résolue en deux composantes déplacées, l'une vers le champ croissant l'autre décroissant par rapport au champ résonnant des protons de l'eau) ne signalent pas la présence de la composante centrale, et montrent que à cette température l'interaction hyperfine des protons avec l'électron célibataire est prédominante.

Le fait que l'effet overhauser est plus important à la température ambiante ($P \# 7,5$ W, $A \# 45$) qu'à la température de l'azote liquide (bien que les T_1 et T_2 de la R. P. E. de DPPH varient très peu avec la température) peut être interprété de la façon suivante :

1.1. On sait que : d'une part l'effet de la polarisation dynamique est plus efficace au centre de la raie de la R. P. E. que sur les ailes, et donne des effets inversés pour le couplage scalaire et dipolaire. D'autre part, les champs hyperfins des composantes satellites suivent la loi du paramagnétisme H/T.

A la température ambiante ces champs hyperfins sont faibles, les composantes de la structure se superposent pour former une raie étroite, la

polarisation dynamique est alors efficace, par contre à basse température. les champs hyperfins deviennent importants, et l'effet tend à disparaître.

2. *A la température d'hydrogène liquide.* — L'effet de la polarisation dynamique pour cette structure à deux composantes peut être analysé de la façon suivante :

2.1. *Avant la fusion de ces deux composantes :*

2.1.1. *Composante satellite* [(*d*), (*e*)] : Le fait que son intensité augmente avec la puissance *et se déplace en s'approchant de la composante centrale* confirme bien la nature scalaire des composantes (*a*), (*b*), (*d*) et (*e*).

2.1.2. *Composante principale* [(*a*), (*b*), (*c*)] : Le fait que l'effet global est sous forme dipolaire, en vertu de l'analyse du paragraphe 1.1, confirme bien la nature dipolaire dynamique (forte interaction d'échange) du couplage électrons-protons de la composante centrale (*c*) ([7]). Mais ici l'effet scalaire des composantes (*a*) et (*b*) ne suffit plus à compenser l'effet dipolaire de la composante centrale (*c*), l'effet global de la polarisation dynamique pour la composante principale est ainsi sous forme dipolaire.

2.2. *Après la fusion des cinq composantes de la structure :* Au fur et à mesure que la puissance hyperfréquence augmente, la réduction des champs hyperfins ramène les composantes satellites (*a*), (*b*), (*d*) et (*e*) d'origine scalaire vers la position de la composante centrale (*c*), à la puissance maximale $P \simeq 10$ W, le fait que l'effet global de la polarisation dynamique est scalaire, montre que l'intensité relative de la partie dipolaire des protons ([7]) bien qu'augmentée, reste relativement faible par rapport à celle de la partie scalaire.

CONCLUSION. — D'une part les mesures du rapport de l'intensité des signaux électroniques aux signaux nucléaires à la même fréquence ([1]) à basse température indiquent que l'intensité de la structure à cinq composantes de la raie des protons de la molécule DPPH est bien produite par les 12 protons de la molécule. D'autre part l'effet de polarisation dynamique obtenu, confirme que les composantes satellites (*a*), (*b*), (*d*) et (*e*) proviennent des protons en couplage scalaire. Il s'ensuit que la composante centrale (*c*) est la résultante des protons en couplage dipolaire dynamique avec l'électron célibataire (§ 2.1.2).

L'étude de ces effets à la température d'hélium liquide est en cours.

(*) Séance du 6 septembre 1965.

([1]) Y.-H. TCHAO, *Thèse*, 1962, Institut d'Électronique de l'Université de Paris.

([2]) GUTOWSKY, KUSUMOTO, BROWN et ANDERSON, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 860.

([3]) G. BERTHET et R. REIMANN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1830.

([4]) J. HERVÉ, R. REIMANN et SPENCER, *Archives des Sciences*, 1959.

([5]) YU. S. KARIMOV et I. F. SHCHEGOLEV, *Sov. Phys. Jetp.*, 31, 1961, p. 261.

([6]) Y.-H. TCHAO et VAN GERVAN, Communication interne à l'Institut des Basses températures de Louvain, 1962.

([7]) D. J. E. INGRAM, M. FUJIMOTO et J. F. GIBSON, *Archives des Sciences. 7e Colloque Ampère*, 1958, p. 170.

(*Institut d'Électronique*, Bâtiment 220,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

MÉTALLURGIE. — *Sur la recristallisation, la croissance du grain et les orientations préférentielles du zirconium purifié par fusion de zone.* Note (*) de MM. **Marc Billion** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude a été faite sur un barreau de zirconium purifié par fusion de zone. Pour la majeure partie du barreau, ce métal a un rapport de résistivité (R_{H_2}/R_{Amb}), après recuit à 715°, inférieur ou égal à 38.10^{-4} et recristallise aux environs de 170°. Nous retrouvons à l'état écroui, la texture antérieurement déterminée. Lors de la recristallisation il n'y a pas changement de texture et l'évolution de cette dernière pour des recuits à des températures croissantes est beaucoup plus lente jusqu'à 600° que celle d'un zirconium relativement moins pur. L'influence de la température de recuit sur la croissance du grain est d'abord faible, s'accentue, devient maximale puis diminue. Ce phénomène est beaucoup plus marqué pour le métal de zone fondue que pour le métal de départ.

Nous avons travaillé sur un barreau de zirconium Van Arkel (HP 51) ayant subi dix passages de zone fondue dans les conditions précédemment décrites ([1]). Nous avons déterminé la valeur du rapport de résistivité, à l'état recristallisé, pour des éprouvettes prélevées à des parties différentes du barreau. Ces éprouvettes, laminées à 90 %, ont été recuites à 715°C. Dans ces conditions le rapport de résistivité (R_{H_2}/R_{Amb}) qui est de 61.10^{-4} en tête est abaissé à 36.10^{-4} en queue. Nous avons également déterminé pour ces mêmes éprouvettes la température de recristallisation par la méthode de la résistivité électrique. Elle est de 170° pour la majeure partie du barreau, contre 295°C pour le métal de départ. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus antérieurement ([2]).

La texture de laminage du zirconium et son évolution après recuit ont été étudiées par Burgers et Jacob [([3]), ([4])], Mac Geary et Lustman [([5]), ([6])], Keeler [([7]), ([8])] et Demars ([9]). Elle est définie comme ayant une direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ parallèle à la direction de laminage et le plan de base (0001) incliné d'un angle compris entre 30 et 40° dans la direction transverse. Tous ces travaux ont été effectués sur un zirconium relativement impur recristallisant à 400° ou plus, la texture à l'état recristallisé n'a pu être étudiée qu'après recuit à des températures supérieures. La modification de texture alors observée correspond à une rotation autour de l'axe [0001], d'un angle variant entre 15 et 30° suivant la température de recuit. Il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude dans le cas du zirconium de zone fondue dont la température de recristallisation est beaucoup plus basse. Nous avons tracé, par estimation de la densité optique le long des anneaux de Debye-Scherrer, les figures de pôle $(10\bar{1}0)$, (0002) et éventuellement $(10\bar{1}1)$, pour une éprouvette prélevée dans la partie médiane du barreau. Les figures de pôle $(10\bar{1}0)$ et (0002) à l'état laminé et à l'état recristallisé par recuit à 200°, sont tout à fait semblables si ce n'est une

légère variation de l'angle d'inclinaison du plan (0002). Après recuit à 400 et à 600°, les figures de pôle restent semblables à elles-mêmes, mais il y a étalement dans la position des pôles ($10\bar{1}0$), les maximums restant cependant toujours à la même place.

Nous retrouvons donc, pour l'état écroui, la texture précédemment établie. Par contre, dans le cas du zirconium de zone fondue, il n'y a pas de changement de texture lors de la recristallisation et à 600° l'évolution est beaucoup plus faible que dans le cas des zirconiums précédemment

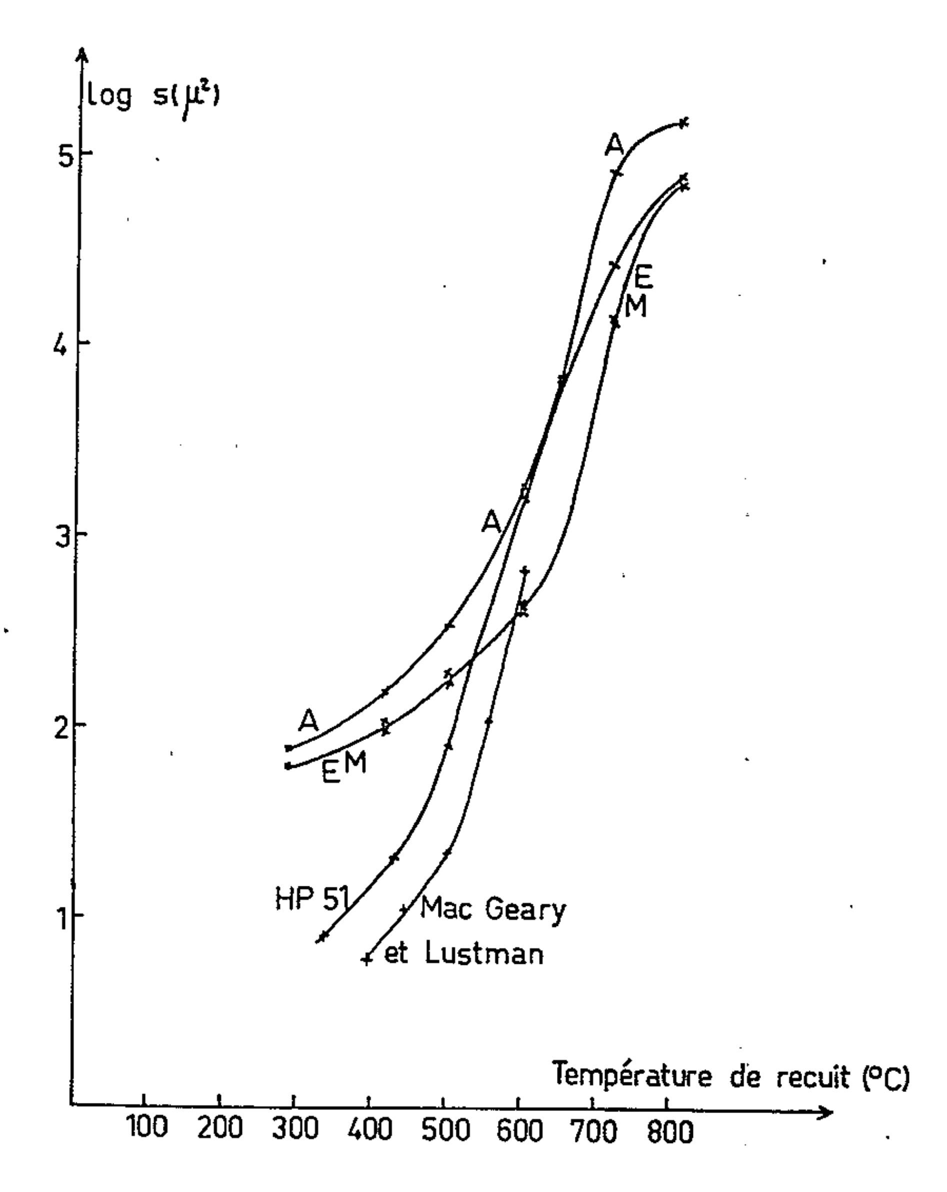


Fig. 1. — Variation de la taille du grain en fonction de la température de recuit.

étudiés. Cette évolution a donc lieu lors de la croissance du grain. Nous avons suivi la variation de la taille du grain en fonction de la température pour des éprouvettes de différente pureté.

La figure 1 représente les variations du logarithme de la surface moyenne du grain en fonction de la température de recuit, la durée de ceux-ci étant de 15 h. Ces déterminations ont été effectuées en comptant le nombre de grains présents sur un certain nombre de plages de surfaces connues selon la méthode utilisée par Colin [(10), (11)]. Cette figure montre que la croissance du grain est la même pour les éprouvettes E et M qui correspondent à la partie médiane du barreau (5 à 15 cm). L'éprouvette A prélevée en tête présente à toutes températures un grain plus gros, mais ces deux courbes, relatives au métal purifié par fusion de zone, ont un aspect analogue et se distinguent nettement de celle obtenue dans le cas

du zirconium Van Arkel nous ayant servi de métal de départ. Nous avons également fait figurer la courbe de croissance du grain telle qu'elle peut être déduite des résultats de Mac Geary et Lustman (en utilisant les valeurs correspondant à des recuits de 15 h). Cette courbe relative également à un zirconium Van Arkel est tout à fait semblable à celle de notre métal de départ (la taille du grain est cependant plus faible). Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Colin pour un métal Van Arkel dans le domaine de 600 à 800°C. Ces courbes montrent que la variation

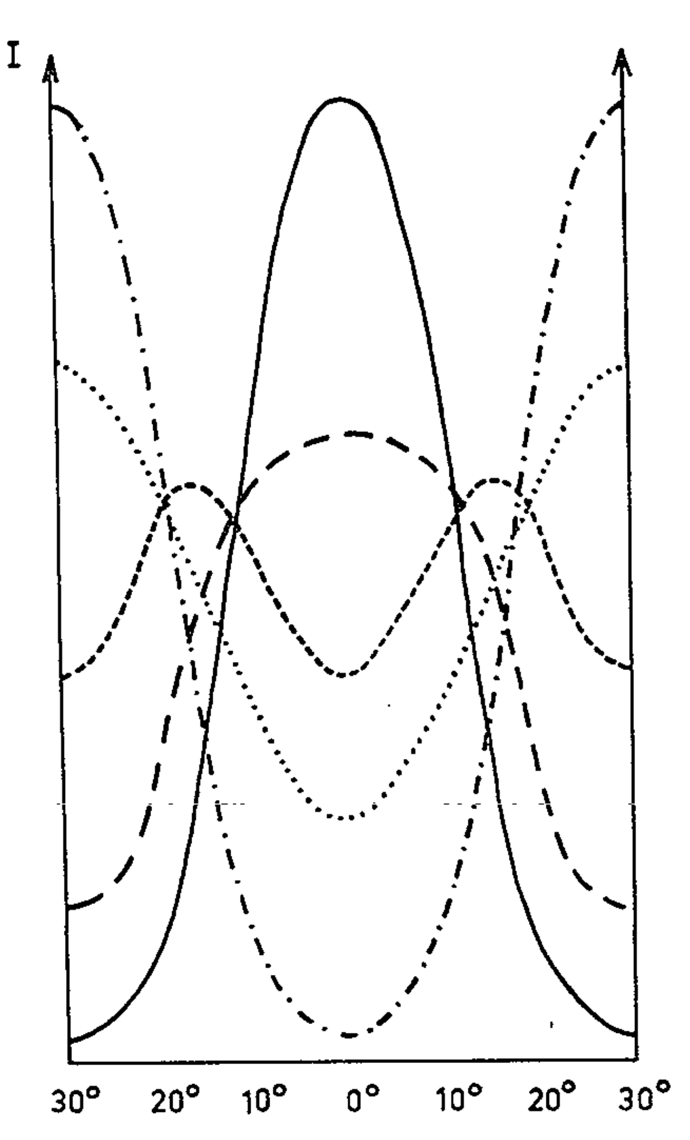


Fig. 2. — Répartition des cristaux en fonction de l'angle minimal entre leur direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et la direction de laminage.

——— Texture à l'état laminé ou recristallisé à basse température;

—·—·— Texture après recuit à haute température;

— — — / - - - - - - / .... } Textures après recuit à des températures croissantes.

de l'influence de la température sur la croissance du grain, est d'abord lente, puis passe par un maximum et enfin décroît. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le métal est plus pur. Si l'on porte le logarithme de la surface en fonction de l'inverse de la température absolue, les courbes conservent la même allure, ce qui prouve que la croissance n'obéit pas à une loi simple dans tout le domaine de température.

Considérons maintenant la croissance des grains suivant leur orientation. Les textures de laminage ou de recuit du zirconium peuvent être schématisées en considérant que tous les cristaux ont le même axe [0001] incliné d'un certain angle sur le plan de laminage. Si l'on considère maintenant

leur répartition en fonction de l'angle minimal que fait une direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ avec la direction de laminage on trouve un maximum très marqué à 0° pour l'état laminé, mais il existe cependant un petit nombre d'orientations correspondant aux minimums situés à 30° (*fig.* 2). Après recuit à haute température, la nouvelle texture correspond à une inversion des maximums et des minimums. Il nous semble tout à fait inutile de faire intervenir une nouvelle germination pour interpréter ce résultat puisque les nouvelles orientations préexistent en nombre largement suffisant : dans le travail de Mac Geary et Lustman, il ne subsiste après le recuit de 1 h à 600° que 1/1000e des grains formés à 400°C.

L'orientation située à 30° de l'orientation initiale devenant prépondérante, il nous semble raisonnable de lui attribuer la vitesse de croissance maximale dans la matrice environnante constituée principalement de cristaux à 0°. Mais ces cristaux n'existant qu'en petit nombre au départ, il est possible qu'en valeur absolue leur développement soit moins rapide que celui de certaines orientations intermédiaires dont l'orientation est légèrement moins favorable, mais qui sont beaucoup plus nombreux. Ceci permettrait d'expliquer la présence des maximums intermédiaires observés par Mac Geary et Lustman (6) et par Keeler [(7), (8)].

Lorsque l'orientation initiale a disparu, la croissance du grain a pour seule force motrice la tension interfaciale due au profil des grains et à leur taille respective : la cinétique se trouve ralentie.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) J. P. Langeron, *Ann. Chim.*, 8, 1964, p. 547.
(2) M. Billion et J. P. Langeron, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4671.
(3) W. G. Burgers et F. M. Jacobs, *Metallwirchaft*, 14, 1935, p. 285.
(4) W. G. Burgers, J. D. Fast et F. M. Jacobs, *Z. Metallkunde*, 29, 1938, p. 419.
(5) B. K. Mc Geary et B. Lustman, *J. Metals*, 3, 1951, p. 995.
(6) B. K. Mc Geary et B. Lustman, *J. Metals*, 5, 1953, p. 284.
(7) J. H. Keeker, W. R. Hiblard et M. F. Decker, *J. Metals*, 5, 1953, p. 932.
(8) J. H. Keeler et A. M. Geisler, *J. Metals*, 7, 1955, p. 395.
(9) H. Demars, *Doctorat d'Université*, Paris, 1963. H. Demars et P. Lehr, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2688. H. Demars et P. Lehr, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1630.
(10) J. C. Colin, *Doctorat 3e cycle*, Paris, 1964.
(11) J. C. Colin et P. Lehr, *Symposium I N S T N*, Saclay, 1965 (sous presse).

(*Centre d'Étude de Chimie Métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des fibres d'alcool polyvinylique par diffraction des rayons X aux petits angles.* Note (*) de M. **Philippe Fayet**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La diffraction des rayons X aux petits angles permet de décrire les modifications de l'organisation cristalline des fibres d'alcool polyvinylique sous l'influence des traitements mécaniques et thermiques au moyen de deux variables : la longue période et la distance d'empilement latéral des cristallites. L'étude des taches de diffraction situées en dehors de la ligne méridienne n'est cependant précise que dans le cas des fibres préalablement rétractées.

Différentes études de diffraction des rayons X aux petits angles appliquées aux fibres d'alcool polyvinylique entreprises jusqu'à présent [(1), (2)] ont été conduites au moyen de diffractomètres à compteurs. Seule la ligne méridienne des diagrammes était enregistrée.

Pour des échantillons suffisamment étirés et relaxés, les diagrammes obtenus au moyen d'une chambre photographique de Kiessig présentent comme bien d'autres polymères des taches de diffraction en dehors de la ligne méridienne. Les taches de diffraction qui semblent situées sur le méridien résultent de la superposition de deux taches extra-méridiennes, proches et de faible intensité.

Les fibres d'alcool polyvinylique utilisées ont été étirées à 215°C à des taux de 5, 6, 7, 8 et 9 fois la longueur initiale. Ces mêmes échantillons ont été ultérieurement traités thermiquement à longueur constante à 232°C pendant 1,6 s ou rétractés de 20 % à 232°C pendant 1,6 s.

La figure 1 montre les diagrammes caractéristiques aux petits angles (rayonnement CuK_α filtré, distances observables : 400 Å).

Deux remarques aident à préciser la position, en dehors du méridien, et l'intensité des taches qui semblent méridiennes lorsque le taux d'étirage est faible et les taches élargies :

a. Pour les forts étirages, même les taches diffuses sont résolues. La distance des taches à la ligne méridienne ne dépend pas pour un étirage donné du traitement thermique (clichés, colonne III).

b. Les intensités maximales relatives à ces taches pseudo-méridiennes sont représentées en fonction de l'étirage sur la figure 2.

Les courbes (2) et (3) sont obtenues avec les taches bien séparées observées dans le cas des échantillons traités thermiquement à longueur constante ou rétractés ; elles montrent une diminution régulière de l'intensité avec l'étirage, tandis que la courbe (1) qui correspond aux fibres non traitées thermiquement manifeste une anomalie pour les taux d'étirage faibles, explicable par la superposition partielle de deux taches.

Les échantillons rétractés donnent des taches de diffraction nettes dont l'écartement par rapport à la ligne méridienne augmente régulièrement avec le taux d'étirage.

A taux d'étirage égal, les autres échantillons donnent des taches de diffraction dont l'écartement est identique à celui des échantillons rétractés.

Lorsqu'on passe des échantillons rétractés aux échantillons traités thermiquement à longueur constante, puis à ceux non traités thermiquement, l'élargissement des taches parallèlement à l'équateur croît, la distance à l'équateur des strates correspondantes augmente mais est indépendante du taux d'étirage.

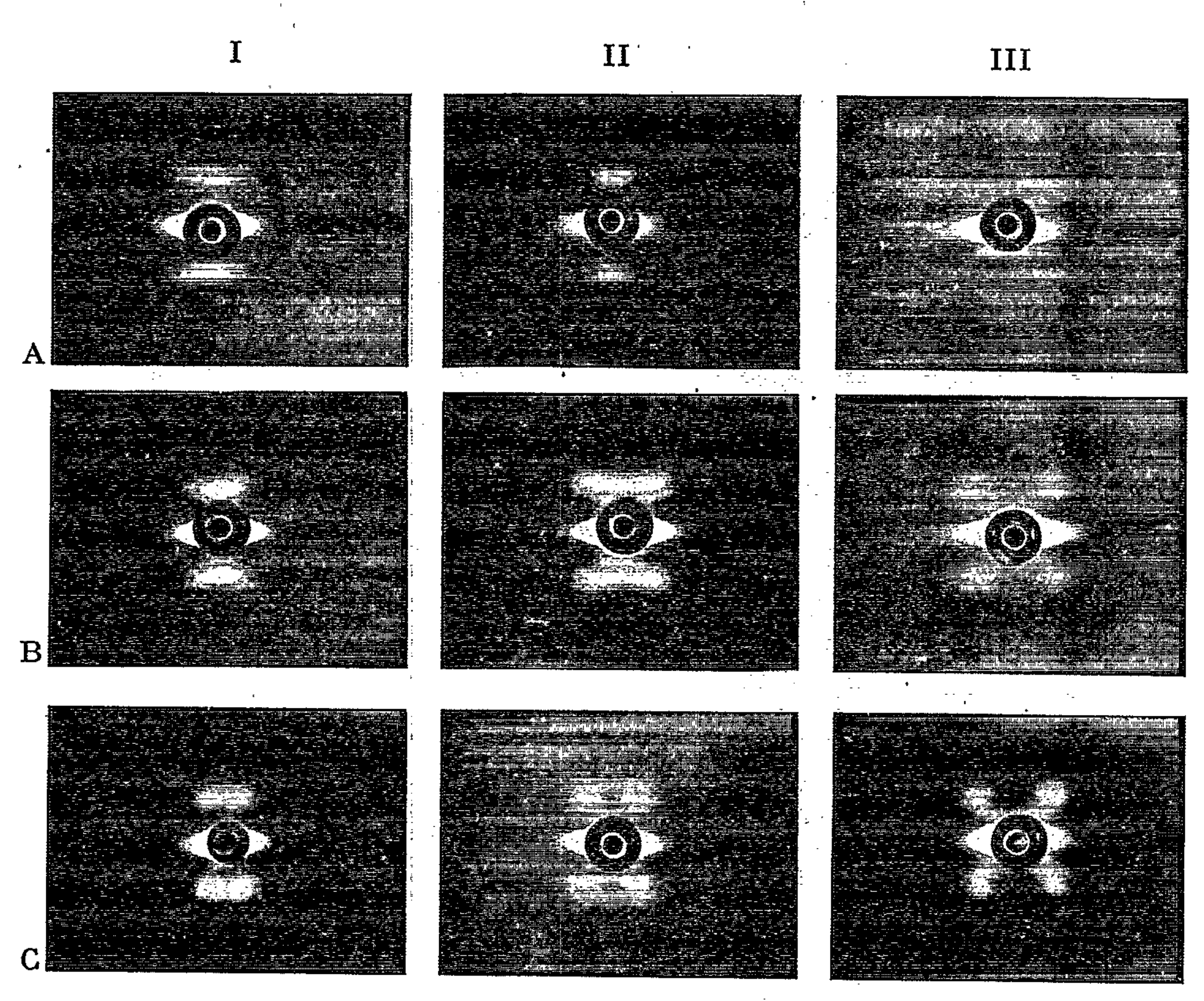


Fig. 1.

ligne A : échantillons non traités thermiquement;
» B : » traités thermiquement à longueur constante;
» C : » rétractés de 20 %.
Taux d'étirage : 5 (col. I). 6 (col. II), 9 (col. III).

L'organisation cristalline des fibres se trouve précisée par deux paramètres :

1° La longue période L selon l'axe de fibre (représentative suivant le modèle de Hess-Kiessig de la succession d'un domaine amorphe et d'un domaine cristallin) semble comme dans d'autres polymères indépendante du taux d'étirage. Ainsi, on obtient :

— pour les échantillons non traités thermiquement :

$$L = 170 \text{ Å};$$

— pour les échantillons traités thermiquement à longueur constante :

$$L = 190 \text{ Å};$$

— pour les échantillons rétractés de 20 % :

$$L = 205 \text{ Å};$$

On n'observe qu'un seul ordre de diffraction, ce qui permet de déduire, comme l'a montré Hosemann ([3]), qu'il existe une distribution assez large des longues périodes à l'intérieur d'un même échantillon.

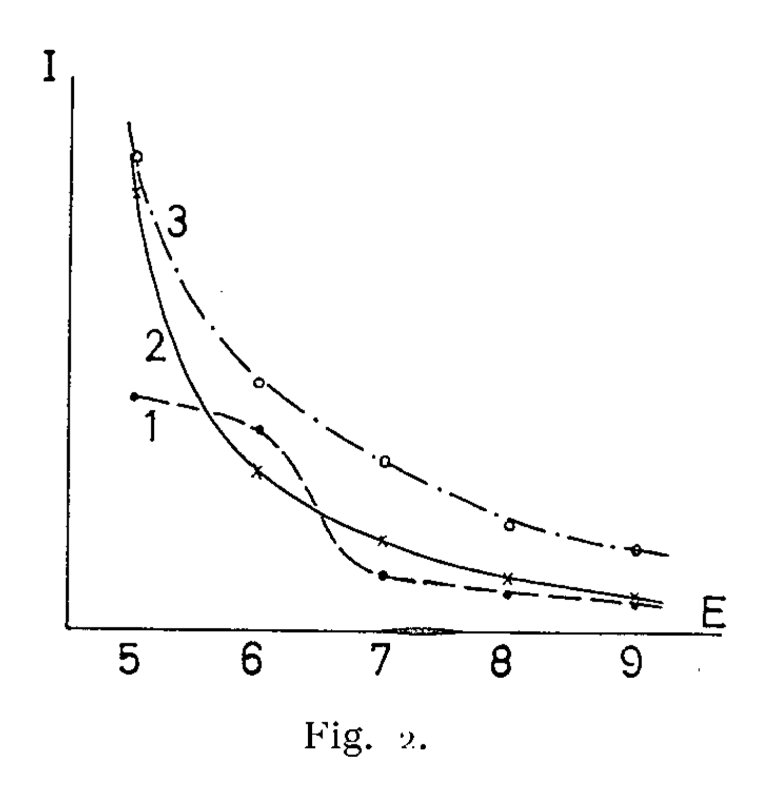


Fig. 2.

2° On peut définir en accord avec W. O. Statton ([4]) une distance d'empilement latéral des cristallites (dans la direction perpendiculaire à l'axe de fibre) en se basant sur la distance des taches de diffraction à la ligne méridienne. On mesure cette distance avec précision dans le cas des échantillons rétractés, ce qui permet de tracer la courbe de la figure 3, qui montre

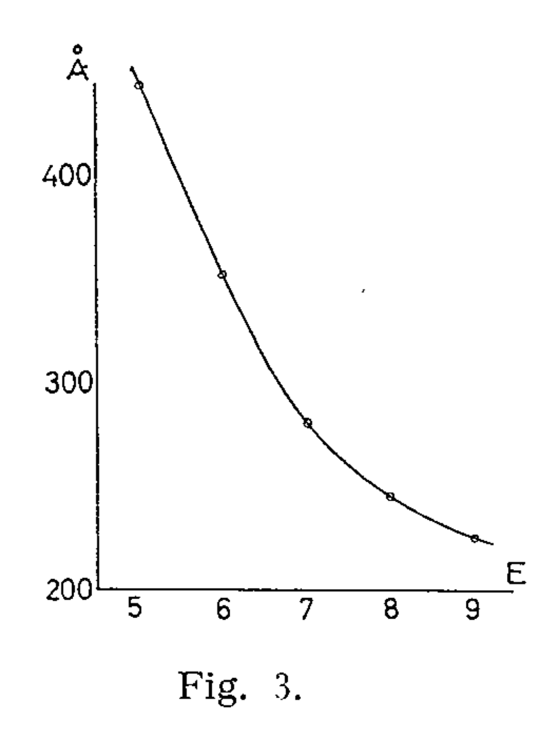


Fig. 3.

la variation monotone de cette distance avec le taux d'étirage E avant rétraction. Une loi de variation analogue existe dans le cas des échantillons non traités thermiquement et des échantillons traités thermiquement à longueur constante puisque nous avons vu que l'écartement des taches de diffraction ne dépendait pas du traitement thermique. L'empilement

latéral des cristallites plus compact dans le cas des grands étirages entraîne une texture plus ordonnée en accord avec la cristallinité meilleure que montrent les diagrammes de rayons X aux grands angles.

Les pseudo-taches méridiennes observées s'étendent latéralement de manière très différente selon le taux d'étirage et le traitement subi par les échantillons. On observe des variations de même sens pour les taches de diffraction équatoriales (100) et (001) enregistrées aux grands angles.

On peut donc en déduire les variations d'étendue des domaines ordonnés dans la direction normale à l'axe de fibre.

(*) Séance du 13 septembre 1965.

(1) H. Kawppami, N. Mori, H. Sato et A. Miyoshi, *C. A.*, 44, 13669 *h*.

(2) T. Mochizuki, *Nippon Kagaku Zasshi*, 81, 1960, p. 200-205.

(3) R. Hosemann, *Polymer Science Conference, Second world Congress of Man-made Fibres*, Londres, mai 1962.

(4) W. O. Statton, *J. Pol., Sc.*, 41, 1959, p. 143-155.

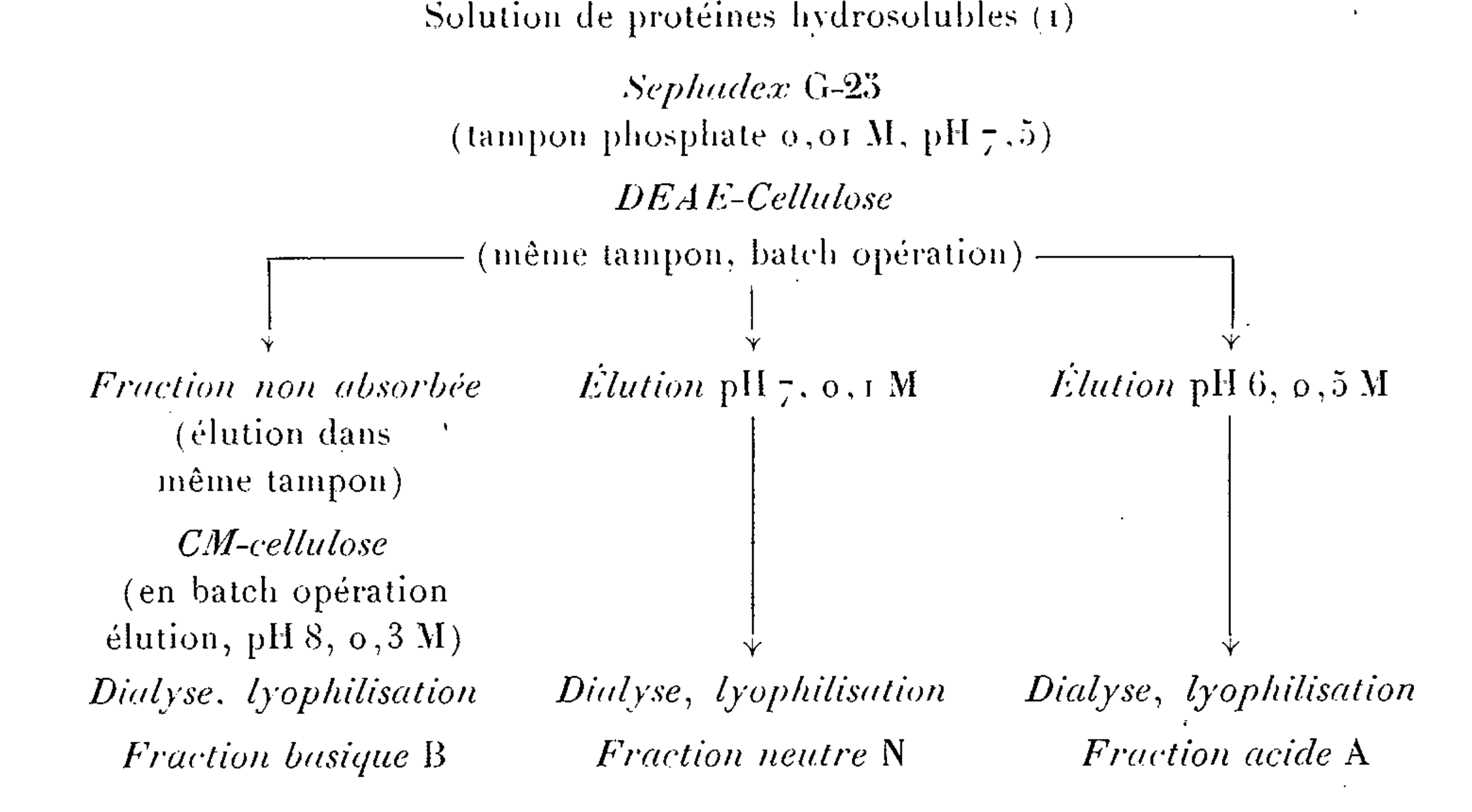
(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des protéines de l'orge.* Note de M. **Paul Mazeron**, Mme **Jacqueline Krischer**, MM. **Paul Horn**, **Maurice Metche** et **Edmond Urion**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons expliqué comment extraire les protéines hydrosolubles de l'orge, et les caractériser d'une façon globale par sédimentation et diffusion de lumière.

Le développement de la chromatographie sur colonne et de la filtration sur gel, introduite par Porath et Flodin ([2]), a permis de sérieux progrès dans l'étude de ces protéines [([3]) à ([7])]. Dans ce travail, nous avons utilisé la filtration sur gel de Sephadex G-25 et la chromatographie d'absorption sur DEAE-Cellulose et CM-Cellulose, pour la séparation des protéines en fractions : acide (A), basique (B), neutre (N), selon la nomenclature et d'après la méthode de Enari, Nummi, Mikola [([7]), ([8])]. Les fractions obtenues ont ensuite été analysées par électrophorèse et par sédimentation.

1. Fractionnement des protéines. — Il s'effectue selon le schéma suivant :



Nous avons obtenu environ 50 % de protéines neutres, 40 % de protéines basiques, 10 % de protéines acides.

2. Caractérisations. — *a. Fraction basique* B. — Au point de vue sédimentation, la fraction B est représentée par un seul pic de constante 1,72 S. Il ne s'agit pas cependant d'une fraction homogène, car

l'image du gradient d'indice est très large et non symétrique. La polydispersité est d'ailleurs montrée de façon indiscutable par l'électrophorèse en gélose à pH 8,6 qui révèle au minimum huit constituants.

La fraction basique, non encore passée sur CM-Cellulose, contient encore des polysaccharides. Elle possède une constante de sédimentation de 1,35 S. Après élimination des polysaccharides, la constante est de 1,72 S, celle des polysaccharides de 0,89 S. Ce fait montre l'interférence entre protéines et polysaccharides et explique peut-être la faible valeur des constantes obtenues lors de certaines extractions globales [9].

b. Fraction neutre N. — L'électrophorèse en gélose révèle quatre fractions d'importances inégales.

A l'ultracentrifugation, nous avons obtenu deux pics : 3,02 et 6,0 S. Après dialyse prolongée, les constantes deviennent 2,96 et 5,25 S. Il y a donc dans cette fraction des globulines, caractérisées comme β et γ globulines. En effet, un Sephadex G-100 élue une fraction assez homogène de constante 6,25 S qui sort bien avant les autres composants. Ceci constitue une méthode de préparation de la globuline β.

c. Fraction acide A. — Cette fraction est quantitativement la moins importante. Elle montre deux composantes inhomogènes à l'électrophorèse. A la sédimentation, nous obtenons les constantes suivantes : 2,58 et 5,62 S. Cette fraction A est également souillée par la présence de globulines γ et δ.

3. Discussion. — On peut s'interroger sur la nature des composés qui ont un coefficient de sédimentation supérieur à 5 dans les fractions acide et neutre. Tout d'abord, il faut remarquer que les globulines se trouvent uniquement dans les fractions A et N, non pas parce que les globulines basiques n'existent pas, mais parce que la force ionique des tampons est élevée uniquement dans le cas de l'élution neutre et acide, ce qui solubilise des globulines non éliminées par les dialyses. Après une dialyse de 8 jours contre de l'eau distillée à 4°C, les composants « lourds » ($s > 5$) sont demeurés dans les fractions A et N. Il semble bien qu'ils soient de nature hydrosoluble.

D'autre part, après le fractionnement des protéines hydrosolubles sur DEAE-Cellulose, on ne trouve plus trace du composé appelé classiquement albumine, ayant une constante de sédimentation de 4,58 S.

Coefficient de sédimentation (S).	Nature.	Pourcentage.
1,72	B	40
2,96	N	30
5,25	N	20
2,58	A	7
5,62	A	3

Il est donc probable que ce composé ne constitue pas une fraction définie, mais est le résultat d'une interférence entre les corps présents à l'ultracentrifugation, à moins que son importance quantitative ne soit très faible dans les protéines de l'orge (10). Le fractionnement révèle donc au moins cinq composés à la sédimentation, mais il est certain qu'aucun ne représente encore une fraction définie.

(1) P. MAZERON, Mme J. KRISCHER, P. HORN, M. METCHE et E. URION, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 440.

(2) J. PORATH et P. FLODIN, *Nature*, 183, 1959, p. 1657.

(3) G. PREAUX, A. VAN GIJSEL, C. ROBIN, F. AWOUTERS et R. LONTIE, E. B. C., Bruxelles, 1963.

(4) M. NUMMI et T. M. ENARI, *Brauwissenschaft*, 15, 1962, p. 203.

(5) T. M. ENARI, PUPUTTI et J. MIKOLA, E. B. C., Bruxelles, 1963, n° 37.

(6) G. PREAUX, F. AWOUTERS et R. LONTIE, *Arch. Int. Phys. Biol.*, 70 (4), 1962, p. 576.

(7) T. M. ENARI, M. NUMMI et J. MIKOLA, *Brauwissenschaft*, 1963, p. 6.

(8) T. M. ENARI et J. MIKOLA, *Brauwissenschaft*, 15, 1962, p. 100.

(9) P. MAZERON Mme J. KRISCHER, P. HORN, M. METCHE et E. URION, E. B. C., Stockholm, 1965 (sous presse).

(10) R. DJURTOFT, *Salt Soluble proteins of Barley*, Copenhague, Dansk Videnskabs Forlag A/S, 1961.

(*Laboratoire de Biophysique de l'Institut de Physique, 2, rue de la Craffe, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Diagramme pression-température de* CaC_2O_4, H_2O *et des deux variétés polymorphiques de* CaC_2O_4. Note (*) de M. **Norbert Gérard** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

La thermolyse de CaC_2O_4, H_2O met en évidence trois phases dont les domaines de stabilité sont définis par le diagramme pression-température. On remarque que la courbe relative à l'équilibre $CaC_2O_4, H_2O \rightleftharpoons CaC_2O_4 + H_2O$ et d'équation $\log p_{atm} = 9{,}2 - (3333/T)$ coupe la droite représentative de la transformation polymorphique $CaC_2O_{4\alpha} \rightarrow CaC_2O_{4\beta}$ au point $p_{H_2O} = 90 \pm 2$ mm de mercure et $t = 182 \pm 2°C$.

Deux méthodes expérimentales ont été utilisées conjointement :

L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE effectuée à l'aide d'une thermobalance du type Mac Bain munie d'un système enregistreur et permettant de maintenir l'échantillon sous une pression de vapeur contrôlée. On opère en régime chimique défini par le fait que tous les grains de la poudre microcristalline étudiée participent simultanément à la réaction. Les conditions d'établissement de ce régime sont la réalisation :

a. d'une couche sensiblement monogranulaire de poudre finement divisée garnissant le fond d'une nacelle plate;

b. d'une montée ou descente linéaire de température très lente de façon que la réaction proprement dite soit régulatrice et non la diffusion gazeuse intergranulaire.

Pour réaliser ces conditions on a opéré sur des échantillons de faible masse (10 à 15 mg) constitués par une poudre d'une granulométrie comprise entre 10 et 15 μ; la vitesse de montée et de descente de température se situant entre 1 et 10°C/h. L'échantillon a été soumis à des pressions de vapeur d'eau $\leqq$ 160 mm de mercure.

LA DIFFRACTOMÉTRIE X associée à L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE. Cette technique ([1]) permet de suivre simultanément sur le MÊME ÉCHANTILLON les effets thermiques et les modifications structurales en fonction de la température, soit sous vide, soit sous pression de vapeur d'eau contrôlée. Les conditions opératoires concernant la vitesse de montée ou de descente de température et les valeurs des pressions de vapeur d'eau réalisées au-dessus de l'échantillon sont les mêmes que précédemment.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nous avons indiqué dans une Note précédente ([1]) que la thermolyse de CaC_2O_4, H_2O conduit à l'observation de trois phases : l'oxalate monohydraté (phase I), la phase II, apparaissant immédiatement avant le départ de l'eau du cristal et se conservant dans le domaine de l'oxalate anhydre jusqu'à une transition polymorphique qui conduit à la phase III. Les deux variétés de l'anhydre seront appelées respectivement anhydre α et anhydre β. De plus, la comparaison des

distances interréticulaires caractérisant chacune de ces phases a permis de mettre en évidence la nature topotactique des transformations observées [2].

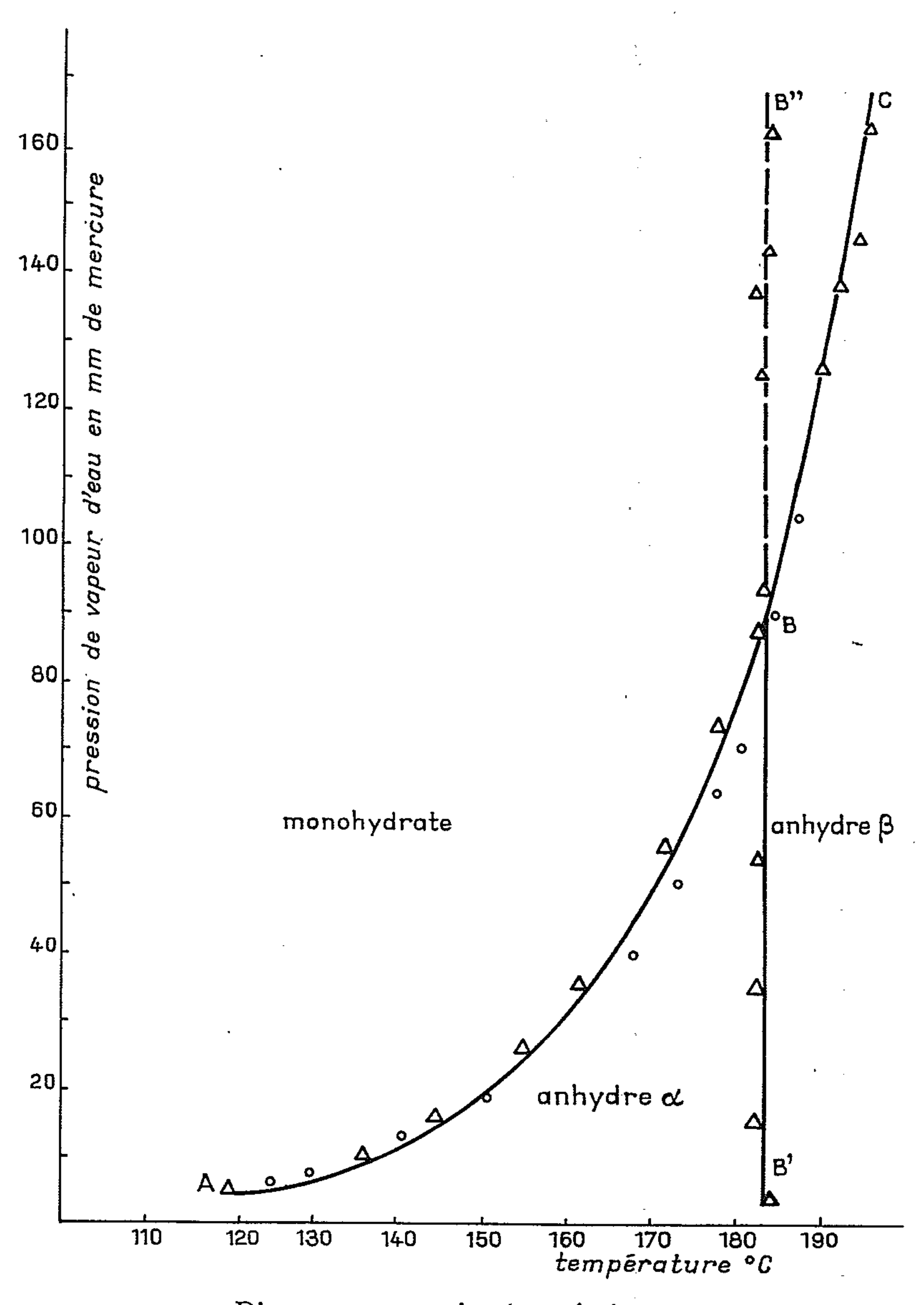


Diagramme pression-température indiquant les domaines de stabilité des phases CaC_2O_4, H_2O ; $CaC_2O_{4\alpha}$ et $CaC_2O_{4\beta}$.
○ Valeurs obtenues par thermogravimétrie.
△ Valeurs obtenues par diffractométrie X associée à l'A. T. D.

Le diagramme pression-température, représenté sur la figure précise le domaine d'existence de chacune des phases mises en évidence et montre que la courbe d'équilibre hydratation-déshydratation est coupée par la droite représentative de la transition polymorphique en un point de coordonnées $p_B = 90 \pm 2$ mm de mercure et $t = 182 \pm 2$°C. Nous allons

décrire les phénomènes observés lorsqu'on effectue, à pression de vapeur d'eau constante, une montée ou une descente linéaire de température.

1° $p_{H_2O} < p_B$. — *a. En montée linéaire de température.* — La méthode couplée rayons X-A. T. D. permet d'observer la transformation de la phase I (monohydratée) en phase II immédiatement suivie de la déshydratation qui s'effectue réversiblement et sans hystérèse suivant la courbe ABC d'équation $\log p_{atm} = 9{,}2 - (3333/T)$.

L'écart maximal, pour une même pression, entre les points de cette courbe obtenus par A. T. D. et ceux obtenus par analyse thermogravimétrique est d'environ 3°C.

La transformation polymorphique $CaC_2O_{4\alpha} \rightarrow CaC_2O_{4\beta}$, qui a lieu suivant la droite B'B d'abscisse $t = 182 \pm 2$°C, ne semble pas être fonction de la pression, tout au moins dans le domaine exploré. Notons toutefois que sous un vide de 10^{-3} mm de mercure, cette transition fut obtenue à 172°C.

Les domaines de stabilité de l'anhydre α et de l'anhydre β sont par conséquent situés, le premier, entre la courbe AB et la droite B'B, le second à droite de B'B.

b. En descente de température. — En effectuant, toujours à pression constante, une descente de température à partir d'un point du domaine de stabilité de la variété anhydre β, on remarque que B'B est traversée de la droite vers la gauche sans que soit observée la transformation en anhydre α. Cette transition polymorphique semble être pratiquement irréversible et la phase III se conserve jusqu'à la courbe AB où s'opèrent simultanément la réhydratation et la transformation structurale de l'anhydre β en monohydrate.

2° $p_{H_2O} > p_B$. — *a. En montée de température.* — La transition polymorphique étant observée en phase anhydre, on peut penser qu'aucune évolution structurale n'apparaîtra avant que soit atteinte la courbe BC. C'est en effet ce que l'expérience permet de constater. D'autre part, en maintenant constante la température dès que la transformation phase I $\rightleftharpoons$ phase II est effectuée, on remarque que la déshydratation et la transformation de $CaC_2O_{4\alpha}$ en $CaC_2O_{4\beta}$ ont lieu successivement pour une pression donnée à CETTE MÊME TEMPÉRATURE.

L'évolution du monohydrate en anhydre β s'effectue donc encore en passant par la phase II intermédiaire, toutefois, il n'existe pas de domaine de stabilité de cette phase lorsqu'on soumet l'échantillon à des pressions de vapeur d'eau supérieures à p_B.

b. En descente de température. — Partant du domaine de stabilité de $CaC_2O_{4\beta}$, on abaisse la température jusqu'au point de rencontre avec la courbe BC, signalée sur l'enregistrement A. T. D. par un pic exothermique. Dès l'apparition de ce pic la température est maintenue constante dans la cellule chauffante ([3]) et l'on imprime au compteur proportionnel

un mouvement de va-et-vient entre 14 et 16°, domaine angulaire où se situent les raies les plus caractéristiques de chacune des phases observées. On constate que le groupe de raies caractéristiques de la phase I n'apparaît que si l'on impose à nouveau au système une descente de température. Dans ce cas, les points de transformation obtenus ont pour abscisses communes $182 \pm 2^{\circ}C$, pour les diverses pressions réalisées, c'est-à-dire se situent dans le prolongement de la droite B'B.

On peut donc retenir de cette étude, qui fait actuellement l'objet de recherches plus approfondies, le fait que la structure de l'anhydre β se conserve au-delà de sa zone de stabilité, fait que nous avions déjà observé en réhydratant l'oxalate sous des pressions de vapeur inférieures à p_B.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) R. Hocart, N. Gérard et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3709.

(2) R. Hocart, G. Watelle-Marion et A. Thrierr-Sorel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2509.

(3) N. Gérard et G. Watelle-Marion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, novembre 1963, p. 2631.

(Laboratoire de Chimie M. P. C.,
Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Interprétation des diagrammes* P, T *obtenus à partir des courbes de microthermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle associées, sous pression de vapeur d'eau constante, dans le cas de systèmes d'hydrates à évolution imparfaitement réversible. Exemple des hydrates du sulfate d'aluminium.* Note (*) de MM. **Pierre Barret** et **Roger Thiard**, transmise par M. Georges Champetier.

On montre l'intérêt des diagrammes P, T obtenus par la méthode proposée, dans le cas des hydrates à évolution imparfaitement réversible pour définir les domaines de métastabilité des différents degrés d'hydratation. Ces diagrammes expliquent l'absence de paliers intermédiaires de réhydratation.

Dans une Note précédente [1], nous avions tenté d'identifier les degrés successifs d'hydratation du sulfate d'aluminium à partir des diagrammes P, T obtenus avec les ensembles de points correspondant aux changements de pente des courbes isobares de microthermogravimétrie et de micro-analyse thermique différentielle simultanée.

Dans le cas où l'on aurait eu affaire à des hydrates successifs formant avec la vapeur d'eau des systèmes binaires univariants susceptibles d'évoluer de façon parfaitement réversible, ces ensembles de points se seraient placés, avec une certaine approximation, sur les courbes d'équilibre délimitant les domaines de stabilité des différentes phases.

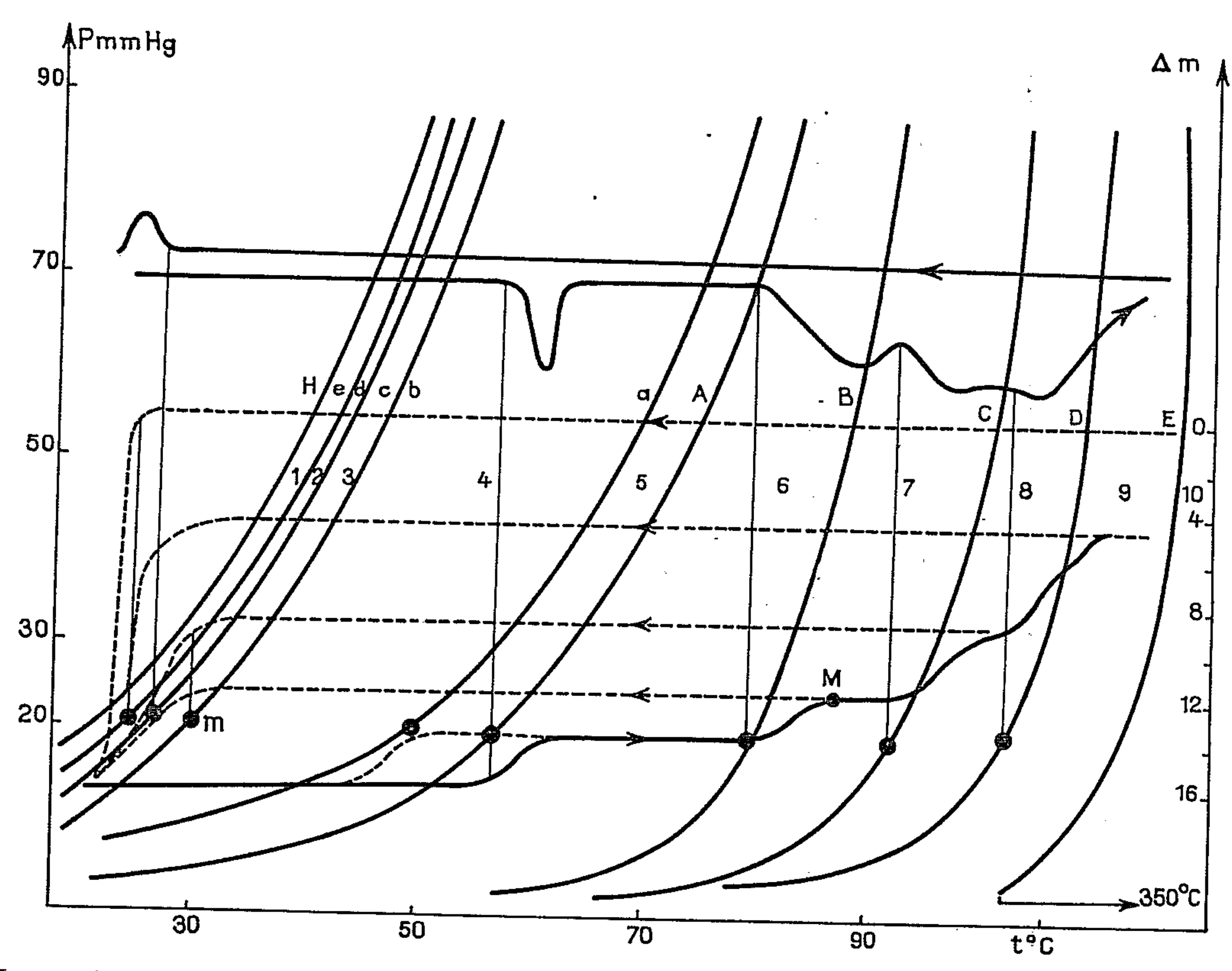
Mais on peut s'interroger sur la validité des interprétations tirées de tels diagrammes, lorsque l'évolution des systèmes est imparfaitement réversible.

En désignant par T_E la température théorique d'équilibre du système sous la pression de vapeur P et par $T_D > T_E$ la température à laquelle l'appareillage permet d'apprécier, par un changement de pente ou une amorce de pic, que la vitesse globale d'évolution du système cesse d'être nulle dans le sens de la décomposition sous la même pression P, il est clair que chaque point P, T_D ainsi défini se place sur une courbe se rapprochant d'autant plus de la limite D au-delà de laquelle le système cesse d'exister à l'état métastable que la montée de température est plus lente. C'est donc la courbe A qui joue ce rôle (*figure.*).

En descente de température, on définirait par un raisonnement analogue les points P, T_R, pour lesquels l'appareillage permet d'apprécier que la vitesse d'évolution du système cesse d'être nulle dans le sens de la recombinaison. Ces points se situeraient sur une courbe qui se rapprocherait d'autant plus de l'autre limite R au-delà de laquelle le système cesse d'exister à l'état métastable que la descente de température est plus lente. C'est la courbe *a* qui joue ce rôle (*figure.*).

Ces notions sont classiques pour définir le domaine de métastabilité d'un système doué d'une assez bonne réversibilité, comme c'est le cas pour le système constitué par la vapeur d'eau et les hydrates en 16 et 14 H_2O du sulfate d'aluminium.

Notre propos est de montrer que les mêmes notions peuvent encore s'appliquer pour définir les autres courbes du diagramme P, T obtenu par notre méthode lorsque ces courbes correspondent à des systèmes dont l'évolution est très imparfaitement réversible.



Les points expérimentaux définissant chacune des courbes sont construits pour différentes valeurs de la pression à partir des thermogrammes et des courbes d'analyse thermique différentielle associées comme le montre la figure pour P = 20 mm de mercure. H, courbe de pression de vapeur de l'eau pure.

Ainsi, la courbe B est l'ensemble des points P, T_D déterminés expérimentalement par un second changement de pente en fin de palier sur les thermogrammes en montée linéaire de température et par l'amorce d'un second pic en analyse thermique différentielle associée. Elle constitue la limite du domaine de métastabilité du système formé par les hydrates en 14 et en 12 H_2O et la vapeur d'eau.

Mais si, en partant, sous la même pression de vapeur d'eau P, d'un point M situé entre les courbes B et C, on procède à une descente linéaire de température, ce n'est qu'au point *m* qu'on observera un changement

de pente sur le thermogramme ou l'amorce d'un pic sur la courbe d'analyse thermique différentielle associée, traduisant qu'à cette température T_R, la vitesse d'évolution du système cesse d'être nulle dans le sens de la recombinaison. En d'autres termes, la courbe *b* correspond à la limite du domaine de métastabilité de l'hydrate en 12 H_2O dans le sens de la recombinaison. Toutefois, ce n'est qu'entre les courbes *a* et B que le système formé avec la vapeur d'eau et les hydrates en 14 et en 12 H_2O peut exister à l'état métastable.

On peut étendre le même raisonnement aux autres systèmes dont l'évolution est de moins en moins réversible : ainsi, pourront coexister à l'état métastable les hydrates en 12 et 9 H_2O dans le domaine délimité par les courbes C et *b*, les hydrates en 9 et 6 H_2O (ou 4,5 H_2O), entre les courbes B et *c* et enfin, le sel anhydre et l'hydrate en 6 H_2O dans le domaine compris entre les courbes E et *d*.

Il existe donc un chevauchement des différents domaines où chacun de ces hydrates peut exister à l'état métastable et parfois à l'état stable, à la température T et sous la pression P de vapeur d'eau.

En numérotant les domaines compris entre les courbes successives, on a rassemblé dans le tableau I les différentes phases susceptibles d'exister seules ou simultanément dans ces domaines dont les positions respectives permettent de comprendre l'absence de paliers intermédiaires sur les thermogrammes de réhydratation.

Tableau I.

	Domaines :									
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Hydrates........	$\underline{16, x H_2O^*}$	$\underline{16}$	$\underline{16}$	$\underline{16}$	$\underline{16}$	–	–	–	–	–
	–	–	–	–	14	$\underline{14}$	–	–	–	–
	–	–	–	12	12	12	$\underline{12}$	–	–	–
	–	–	–	9	9	9	9	$\underline{9}$	–	–
	–	–	6	6	6	6	6	6	$\underline{6}$	–
	–	0	0	0	0	0	0	0	0	$\underline{0}$

On a souligné, dans ce tableau les états d'hydratation susceptibles d'exister à l'état stable dans au moins une partie des domaines correspondants.

Notre interprétation est en bon accord avec l'observation expérimentale d'une certaine convergence de ces différentes courbes aux températures et pressions élevées, comme il apparaît sur le diagramme P, T (*fig.*). En effet, il est bien connu que pour des raisons cinétiques, le domaine de métastabilité d'un système va en se rétrécissant lorsque la température

augmente du fait de l'accroissement des vitesses de réaction. Or, on observe bien sur le diagramme :

1° La convergence des limites des domaines ci-dessus définis : celle des courbes A et *a*, B et *a*, C et *b*, etc.

2° La convergence de deux courbes telles que A et B du fait que A est proche d'une courbe d'équilibre théorique tandis que B, qui en est beaucoup plus éloigné en raison de la moins grande réversibilité d'évolution du système possède en chaque point une pente nettement supérieure à la pente de la courbe théorique d'équilibre.

En conclusions, l'établissement, grâce à la microthermogravimétrie et à la microanalyse thermique différentielle associées sous pression de vapeur d'eau constante et dans un large domaine de pression de vapeur d'eau, en montée et en descente très lentes de température, de tels diagrammes P, T et leur interprétation conformément à l'exemple que nous avons donné ci-dessus permettent de définir avec précision, non seulement les degrés d'hydratation successifs et leur domaine de stabilité ou de métastabilité, mais aussi la plus ou moins grande réversibilité d'évolution des systèmes formés, avec la vapeur d'eau, par les hydrates successifs. Ces diagrammes complètent ceux que nous avons donnés dans le cas d'hydrates à eau non stœchiométrique (2).

Il convient de noter que nous avons pu réhydrater complètement le sulfate d'aluminium anhydre et amorphe et que cette réhydratation par la vapeur d'eau non saturante s'accompagne d'une recristallisation du produit.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) P. Barret et R. Thiard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2823.
(2) M. H. Grange, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2277.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences, 6, *boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du tétrachlorure de titane, sur les dioxolanes de la cyclohexanone. Transposition inattendue des produits obtenus par la potasse alcoolique.* Note de M. **Pierre Mastagli** et Mlle **Germaine Lagrange**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs démontrent que les dioxolanes de (chloro-1 cyclohexyl)-2 cyclohexanone, obtenus par action du tétrachlorure de titane sur les dioxolanes de cyclohexanone, se transforment, en milieu potasse alcoolique à froid, en (cyclohexène-1 yl)6 caproate.

Un travail effectué au laboratoire [1], a démontré que le tétrachlorure de titane, employé mole à mole, agit sur les acétals de façon assez complexe, pour donner avec d'excellents rendements, des alcoxy-alcools-1.3. Nous avons poursuivi cette étude en étendant l'action de ce même réactif sur deux dioxolanes de la cyclohexanone : le dioxolane et le méthyl-4 dioxolane.

1. Préparation du dioxolane. — On dissout 2 ml de $TiCl_4$ dans 62 g d'éthylène-glycol et l'on ajoute peu à peu 66 g de cyclohexanone en agitant et en refroidissant. Le rendement est de 76 %.

2. Transformation en dioxolane de la (chloro-1 cyclohexyl)-2 cyclohexanone ($C_{14}H_{23}O_2Cl$). — Le dioxolane de la cyclohexanone (1 mole) est introduit goutte à goutte dans $TiCl_4$ (1/2 mole) dissous dans du dichloréthane. On laisse en contact une nuit. On hydrolyse, lave deux fois à l'eau et distille directement sans sécher.

CH₂—CH₂ / O O / O—CH₂ / O—CH₂ / $\xrightarrow{TiCl_4}$ / Cl

$\acute{E}_{15}$ 182-185°; n_D^{15} 1,4858; Rdt 73 %.

Analyse élémentaire : calculé %, C 64,99; H 8,89; O 12,38; Cl 13,73; trouvé %, C 64,99; H 8,89; O 12,23; Cl 13,67.

Le R.M.N. indique 2 CH_2 voisins dans un cycle et non liés à des carbones. D'autre part, lorsqu'on traite un mélange de cyclohexylidène-cyclohexanone et d'éthylène-glycol par HCl sec ou par $TiCl_4$ dans le dichloréthane, on obtient le dioxolane de (chloro-1 cyclohexyl)-2 cyclohexanone avec des rendements respectifs de 2,8 et 14,7 %.

Les spectres infrarouges des produits obtenus sont identiques.

3. Transformation en (cyclohexène-1 yl)-6 caproate. — Le dioxolane de (chloro-1 yl cyclohexyl)-2 cyclohexanone *traité à froid* par une quantité équimoléculaire de potasse éthylique, butylique, ou benzylique,

donne la quantité correspondante de ClK et l'ester obtenu correspond à l'alcool qui a servi de solvant.

Supposons qu'on ait utilisé de la potasse alcoolique on a

CH_2—CH_2 / O O (dioxolane) — Cl — $\xrightarrow[\text{Et OH}]{\text{KOH}}$ —$(CH_2)_5$—$COOC_2H_5$

	Rdt en ester (%).	Constantes ester.	
Alcool éthylique	70	$É_{12}$ 157-158	n_D^{17} 1,4704 ($C_{14}H_{24}O_2$)
» butylique	51	$É_{30}$ 191	n_D^{26} 1,4788 ($C_{16}H_{28}O_2$)
» benzylique	39	$É_{20}$ 231	n_D^{17} 1,5155 ($C_{19}H_{26}O_2$)

Étude de l'ester éthylique. — L'infrarouge et le R.M.N. indiquent la présence de la fonction ester.

Analyse élémentaire : calculé %, C 75,00; H 10,71; O 14,28; trouvé %, C 75,31; H 10,49; O 14,55; P.M. par saponification : 223; calculé : 224.

4. Transformation en acide (cyclohexène-1 yl)-6 caproïque. — ($C_{12}H_{20}O_2$). — Par saponification *à chaud* de ces différents esters, on isole l'acide (cyclohexène-1 yl)-6 caproïque.

$É_{18}$ 181-185°; n_D^{15} 1,4825 ([2]); P.M. trouvé : 206; calculé : 196.

Analyse élémentaire : calculé %, C 73,46; H 10,20; O 16,32; trouvé %, C 73,36; H 10,08; O 16,31.

Par oxydation permanganique, on isole l'acide oxo-6 dodécanedioique ($C_{12}H_{20}O_3$), F 110°, acide identique à celui obtenu par fusion alcaline de la cyclohexanone (semicarbazone identique). Le fait que par oxydation on obtienne un diacide cétonique, implique la présence de la double liaison sur le cycle.

La réaction a été étendue à d'autres dérivés de la cyclohexanone, et spécialement au méthyl-4 dioxolane.

Préparé par action de 2 ml de $TiCl_4$ sur 76 g de propylène-glycol et 66 g de cyclohexanone (Rdt 85 %), le méthyl-4 dioxolane de la cyclohexanone se transforme, de façon identique, par action de $TiCl_4$ (1/2 mole pour 1 mole) en méthyl-4 dioxolane de la (chloro-1 cyclohexyl)-2 cyclohexanone, ($C_{15}H_{25}O_2Cl$) (Rdt 81 %) qui subit la même isomérisation par KOH alcoolique en (cyclohexène-1 yl)-6 caproate.

La transformation des acétals linéaires ou cycliques en esters est bien connue. Les auteurs ([3]) l'expliquent par une réaction radicalaire car ils l'initient par décomposition thermique d'un peroxyde. D'autres ([4]) isomérisent thermiquement et brutalement un dioxolane ayant un hydrogène sur le carbone compris entre les deux oxygènes.

Dans notre cas, il semble qu'il s'agisse plutôt d'un mécanisme ionique, car les rendements sont excellents en absence de peroxyde et la réaction s'effectue à température ordinaire 15 à 20°. Le chlore situé en α par rapport à la fonction dioxolane rend fragile la liaison *oxygène-carbone*, laquelle par sa rupture nécessite l'ouverture du cycle portant la fonction dioxolane.

En conclusion, nous avons ici, un moyen d'accès facile aux dioxolanes de (chloro-1 cyclohexyl)-2 cyclohexanone et aux (cyclohexène-1 yl) caproates d'alcoyle.

Il est à remarquer que ces dioxolanes résistent à toute hydrolyse acide, et qu'ils s'isomérisent, en milieu alcalin, avec une facilité extraordinaire, pour aboutir à des esters.

(1) C. Gnanadickam, *Thèse*, Paris, 1962.
(2) Pelton, Starnes et Shrader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2039.
(3) E. S. Huyser et Z. Garcia, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2716.
(4) Weiss, Isard et Bensa, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1358-1364.

(*Institut Catholique*, 12, *rue Cassette*, *Paris*, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Halocétones : sur l'analyse conformationnelle des α-chlorocyclanones de* C_5 *à* C_8, *par spectrométrie ultraviolette.* Note de M. **Dang Quoc Quan**, présentée par M. Paul Pascal.

Les spectres ultraviolets des monochlorocyclanones de C_5 à C_8 dans plusieurs solvants ont été décrits. Ils peuvent s'interpréter par la prédominance de la conformation axiale du chlore sur la conformation équatoriale; cette prédominance est atténuée quand on passe d'un solvant apolaire à un solvant polaire.

La monochlorocyclohexanone a été l'objet de nombreuses études conformationnelles [(1), (2)]. Il paraît établi (3) que ce composé est constitué par un équilibre entre deux formes, l'une à chlore axial et l'autre à chlore équatorial, où prédomine la première. Quant aux autres chlorocyclanones, elles n'ont été étudiées qu'en spectrométrie infrarouge, notamment par Josien, Castinel et coll. (4) qui ont supposé l'existence de deux isomères rotationnels. Pour combler cette lacune, nous avons étudié les spectres

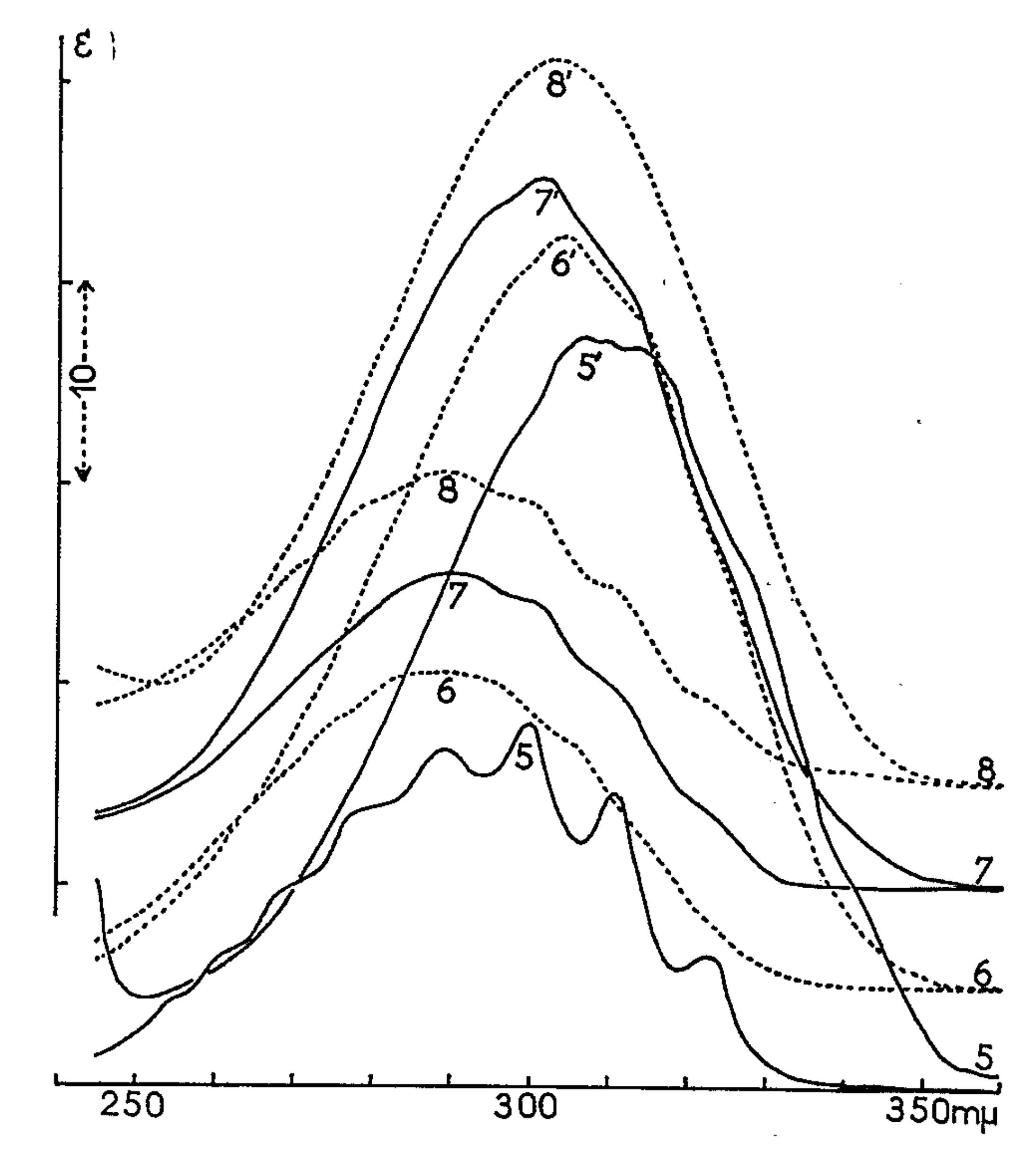


Fig. 1. — Spectres ultraviolets dans le cyclohexane.

Les spectres n'ont pas tous même ligne de base.

5, cyclopentanone; 5′, chlorocyclopentanone; 6, cyclohexanone; 6′, chlorocyclohexanone; 7, cycloheptanone; 7′, chlorocycloheptanone; 8, cyclooctanone; 8′, chlorocyclooctanone.

ultraviolets des cyclanones et monochlorocyclanones de C_5 à C_8 dans divers solvants. Le tableau I donne les résultats.

L'examen du tableau I montre que l'introduction d'un atome de chlore en α du groupe carbonyle produit un effet bathochrome en même temps qu'hyperchrome : $\Delta\lambda > 0$, $\Delta\varepsilon > 0$. Le spectre d'une chlorocyclanone varie avec la polarité du solvant; pratiquement les mêmes dans l'hexane et le cyclohexane, $\Delta\lambda$ et $\Delta\varepsilon$ diminuent quand augmente la polarité du solvant (hexane, cyclohexane → alcool → DMSO). Pour la chlorocyclopentanone, cette diminution est plus faible.

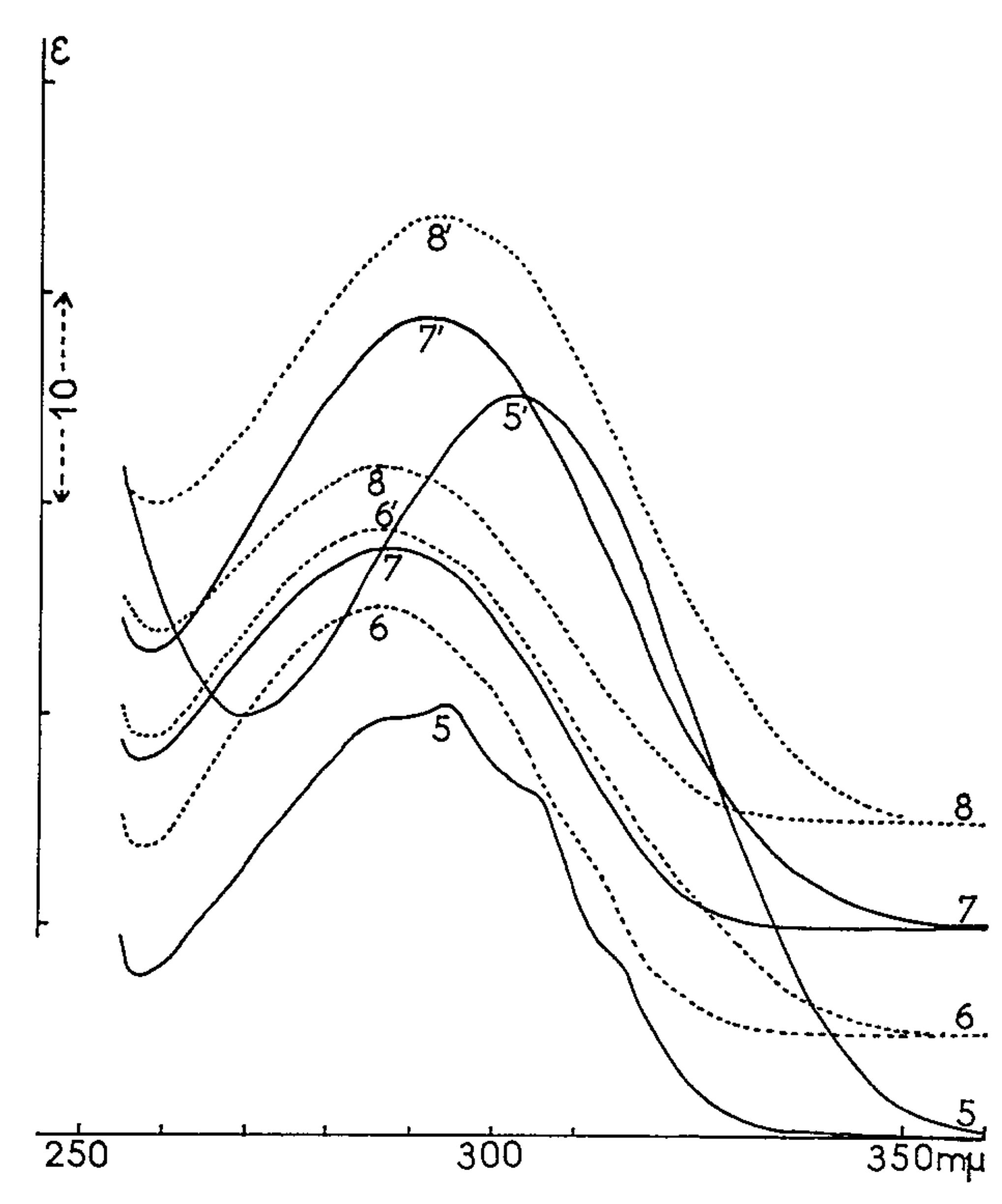


Fig. 2. — Spectres ultraviolets dans le diméthylsulfoxyde.
Les spectres n'ont pas tous même ligne de base. [Notations (*voir fig.* 1)].

L'allure des spectres varie avec divers facteurs : la structure fine s'annule presque par l'introduction du chlore en α du CO (5); elle diminue à mesure qu'augmente le nombre de carbones du cycle, c'est-à-dire que décroît la tension du cycle; elle diminue ou s'annule quand la polarité du solvant est plus grande (5) : structure fine, nette dans l'hexane ou le cyclohexane, presque nulle dans l'alcool et le DMSO (excepté pour la cyclopentanone).

Essai d'interprétation. — Il a été constaté [(3), (6)] sur les cyclohexanones que l'introduction d'un atome de chlore en α du carbonyle produit un faible déplacement hypsochrome $\Delta\lambda = -7$ mμ de la bande d'absorption sans variation notable de l'intensité d'absorption ($\Delta\varepsilon \neq 0$) si le chlore est équatorial, mais un fort déplacement bathochrome de $+ 14$ à $+ 20$ mμ avec

TABLEAU I.

Soluté.	Hexane.		Cyclohexane.		Alcool 95°.		DMSO.	
	λ_m.	ε.	λ_m.	ε.	λ_m.	ε.	λ_m.	ε.
Cyclopentanone	268	9	268,5	9	–	–	–	–
	279	13	278,5	13	–	–	274 (*)	15
	288	16	289	16	–	–	286 (*)	19,5
	300	18	299,5	18	287	18,5	294	20,5
	311	9	311	9	–	–	304,5 (*)	16,5
	323	7	323	6	–	–	314,5 (*)	8,5
Chlorocyclopentanone	306	32	306	36	–	–	–	–
	314	32	314	36	302	35	302	35
	(+14) (**)	(+16)	(+14,5) (**)	(+18)	(+15)	(+16,5)	(+8)	(+14,5)
Cyclohexanone	291	15	290	15,5	282	17	286	16,5
Chlorocyclohexanone	304	36	304	37	293	27	287	25
	(+13)	(+21)	(+14)	(+21,5)	(+11)	(+10)	(+1)	(+8,5)
Cycloheptanone	289	15	290	15	283,5	21	288	18
	299,5 (*)	14	300 (*)	14	–	–	–	–
	310 (*)	10	310 (*)	9,5	–	–	–	–
	–	–	322 (*)	3	–	–	–	–
Chlorocyclooctanone	293,5 (*)	33	294,5 (*)	33	–	–	–	–
	301	35	301	35	292	32	292,5	29
	(+12)	(+20)	(+11)	(+20)	(+8,5)	(+11)	(+4,5)	(+11)
	312 (*)	30	311 (*)	30	–	–	–	–
	322 (*)	18	–	–	–	–	–	–
Cyclooctanone	279	14	279,5 (*)	14,5	–	–	–	–
	288	15	289	16	282	17	286	17
	299,5 (*)	14	299,5 (*)	14,5	–	–	–	–
	309,5 (*)	10	309,5 (*)	10	–	–	–	–
	322,5 (*)	4,5	322,5 (*)	5	–	–	–	–
Chlorocyclooctanone	302,5	35	303	36	295	31	293	29
	(+14,5)	(+20)	(+14)	(+20)	(+13)	(+14)	(+7)	(+12)

( ) Valeurs de $\Delta\lambda = \lambda_m$-chlorocétone, λ_m-cétone, ou de $\Delta\varepsilon = \varepsilon$-chlorocétone, ε-cétone. λ et Δλ en millimicrons.
(*) Épaulement
(**) Divers épaulements peu nets.

effet hyperchrome ($\Delta\varepsilon \# 34$) si le chlore est axial. Julg [8] a précisé dans une formule que le déplacement du maximum d'absorption est lié à l'angle formé par les dipôles CO et CCl. Ainsi, ce qui importe donc, ce n'est pas l'orientation du chlore par rapport au cycle mais plutôt l'orientation relative de ces deux dipôles : quand les deux dipôles se rapprochent de la direction orthogonale (chlore axial dans le cas de la cyclohexanone), on a un effet bathochrome et hyperchrome; quand les dipôles sont approximativement coplanaires (chlore équatorial) on a un effet hypsochrome et peu de variation de l'intensité d'absorption. Dans la suite, nous dirons que le chlore est « axial » quand CCl est voisin de la direction orthogonale à CO et que

le chlore est « équatorial » quand CCl est approximativement coplanaire à CO, sans préjuger de l'orientation de CCl par rapport au cycle.

Les effets bathochromes et hyperchromes observés sur toutes les chlorocyclanones étudiées ci-dessus peuvent s'interpréter par la prédominance de la conformation à chlore « axial » dans les solvants non polaires. Ceci s'explique d'ailleurs par la répulsion mutuelle des dipôles CCl et CO (7).

Quand on passe à un solvant de plus en plus polaire, la conformation « équatoriale », qui est plus polaire, est de plus en plus favorisée [(3), (9)].

Le fait que $\Delta\lambda$ est pratiquement le même, dans l'hexane ou le cyclohexane, pour la chlorocyclohexanone et pour la chlorocyclopentanone en particulier, cadre mal avec l'hypothèse du cycle pentagonal plan avec CCl incliné de 60° par rapport au plan, mais est conforme à l'hypothèse du cycle demi-chaise à chlore quasi axial, proposée par Brutcher et coll. (10) et par Cantacuzène (11), où CCl est sensiblement orthogonal à CO.

(1) DANG QUOC QUAN, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1961 (et références citées).

(2) DANG QUOC QUAN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2247.

(3) N. L. ALLINGER, J. ALLINGER, L. A. FREIBERG, R. F. CZAJA et N. A. LEBEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5876.

(4) C. CASTINEL, G. CHIURDOGLU, M. L. JOSIEN, J. LASCOMBE et VANLANDUYT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 807 (et références citées).

(5) J. CANTACUZÈNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 741.

(6) D. H. R. BARTON et R. C. COOKSON, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 44.

(7) J. CANTACUZÈNE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3066.

(8) A. JULG, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 453.

(9) K. KOZIMA et Y. YAMANOUCHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4159.

(10) F. V. BRUTCHER Jr, T. ROBERTS, S. J. BARR et N. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4915 (et références citées).

(11) J. CANTACUZÈNE, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 186.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités, C.N.R.S.,*
205, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PÉDOLOGIE. — *Le rôle des climats et des roches sur la répartition des sols dans les plaines de la basse Moulouya.* Note (*) de M. **Alain Ruellan**, présentée par M. Jean Orcel.

Les sols isohumiques subtropicaux des plaines d'accumulation quaternaire de la basse Moulouya (Triffa, Zebra) sont le résultat de quatre processus d'évolution [(1) à (7)] :

— La répartition isohumique, profonde, de la matière organique.
— Le lessivage du calcaire, avec accumulation plus ou moins intense en profondeur sous des formes très variées : taches, granules, nodules, encroûtements, croûtes, dalles.
— La rubéfaction des horizons de profondeur.
— L'accumulation d'argile en profondeur.

Cependant ces sols sont anciens : en effet les climats actuels, trop arides, ne peuvent expliquer leur formation (l'étude des profils hydriques poursuivie pendant trois ans le démontre.) Ils se sont développés au cours du Quaternaire, pendant des périodes de pédogenèses qui ont accompagné les périodes pluviales. Nous avons déjà montré (8) que les climats de ces périodes de pédogenèses n'ont pas dû sensiblement varier au cours du Quaternaire, en effet :

— dans une zone climatique donnée;
— dans des conditions topographiques identiques;
— sur des limons quaternaires provenant d'une même roche mère;
— en tenant compte de l'influence imprimée aux sols par les caractères propres aux dépôts des différentes époques quaternaires, les sols sont les mêmes quelle que soit l'ancienneté des dépôts sur lesquels ils se développent, c'est-à-dire généralement quelle que soit l'époque à laquelle ils ont commencé à évoluer : mais leur « développement » est d'autant plus accentué que leur point de départ est plus ancien.

Si nous étudions maintenant la répartition géographique des sols, on est amené à constater une liaison entre cette répartition et la répartition actuelle des climats.

En effet quand on va de l'Ouest vers l'Est, c'est-à-dire de la plaine du Zebra vers l'Algérie, on constate que :

1° Le lessivage du calcaire s'accentue : dans le Zebra et dans la plaine de Schouyaya les sols, mis à part ceux développés sur roches, mères non calcaires, sont quel que soit leur âge, fortement calcaires en surface (15 à 25 %). Dans la plaine du Boughriba, plus à l'Est, le taux de calcaire n'est plus que de 10 % en moyenne; il diminue encore quand on se

rapproche de l'Oued Cheraa, l'épaisseur de sol peu calcaire devenant de plus en plus grande. Enfin, aux abords de l'oued Cheraa, et dans toute la cuvette des Triffa jusqu'à l'Algérie, les sols ne sont pas ou sont très peu calcaires sur une épaisseur pouvant atteindre 100 cm.

2° La profondeur, l'épaisseur et les formes des accumulations de calcaire s'accentuent également. Par exemple, dans le Zebra, l'accumulation dans les sols développés sur dépôts du Rharbien ancien est très faible : il n'y a en particulier jamais de taches calcaires; au contraire dans la cuvette des Triffa l'accumulation est plus forte et les taches calcaires sont très fréquentes. Autre exemple : dans les sols évoluant, dans le Zebra, depuis le Tensiftien, les accumulations de calcaire peuvent être, dans les conditions topographiques favorables, très fortes : encroûtements, croûtes, pellicules rubannées; elles ne sont cependant jamais très épaisses (50-60 cm) et commencent toujours peu profondément (30-50 cm). Au contraire, dans les Triffa, les accumulations de calcaire dans les sols tensiftiens dépassent souvent 100 cm; elles commencent plus profondément; dans des conditions topographiques identiques, elles sont plus riches en calcaire, et s'il s'agit de croûtes, elles sont souvent plus dures et les pellicules rubannées sont mieux développées.

3° La rubéfaction augmente très nettement : dans le Zebra, les sols ne sont pas rubéfiés en surface et le sont assez peu en profondeur. Dans la cuvette des Triffa les sols sont bien rubéfiés dès la surface et le sont très fortement en profondeur.

4° Enfin, les sols sont généralement plus argileux à l'Est qu'à l'Ouest.

Les sols sont donc d'autant plus évolués qu'on va de l'Ouest vers l'Est : sols bruns fortement calcaires dès la surface, dans la plaine du Zebra; sols bruns peu calcaires en surface dans la plaine des Triffa, de moins en moins calcaires quand on se rapproche de l'oued Cheraa au niveau duquel on passe à des sols châtains peu calcaires puis non calcaires sur une épaisseur importante.

La répartition parallèle des climats actuels est la suivante [(5), (7), (10)] :

— Dans la plaine du Zebra règne un climat assez continental, sub-aride. La pluviométrie annuelle est inférieure à 250 mm; le quotient pluviothermique d'Emberger est de 40 ($m = 8°C$); l'indice global de Thornthwaite est de — 39,5 et indique qu'on est à la limite du mégathermique; l'humidité de l'air est très faible en été.

— Quand on va vers l'Est, la continentalité diminue; la pluviométrie annuelle augmente : 250 mm à Boughriba, 350 mm à Berkane; 420 mm à Ahfir; à Berkane le quotient d'Emberger est de 44 ($m = 5,5°C$), l'indice de Thornthwaite de — 37; l'humidité de l'air est moins faible.

Il existe donc bien une relation entre les répartitions géographiques des climats et des sols : au climat sub-aride du Zebra correspondent des

sols d'autant plus « développés » qu'ils sont plus vieux, mais ce sont toujours des sols assez peu « évolués »; au climat semi-aride assez humide de la cuvette des Triffa correspondent des sols beaucoup plus évolués.

Cette relation climat-sol est cependant étonnante : la variation climatique est faible par rapport aux variations pédologiques. On est alors conduit à penser que les climats plus actifs (plus humides) qui se sont répétés lors de chaque période pluviale, avaient une répartition homologue de la répartition actuelle, les extrêmes étant plus différents.

Cette explication ne semble cependant pas suffisante : la variation des sols est trop grande souvent trop rapide, pour être due uniquement aux variations climatiques des plaines.

Nous avons alors été conduits à rechercher les influences qu'ont pu avoir les chaînes de montagnes qui bordent les plaines (Beni-Snassen au Sud des Triffa et du Zebra; Kebdana au Nord du Zebra) : les roches mères des sols des plaines sont en effet les produits de l'érosion des sols de montagne. On constate alors que trois facteurs de la pédogenèse des sols de montagne ont accentué la répartition des sols de plaine :

1° *La climatologie.* — On retrouve dans les montagnes la même variation climatique d'Ouest en Est, accentuée par les fortes altitudes, qu'à la chaîne des Beni-Snassen dans son secteur oriental, dominant la cuvette des Triffa. Pendant les périodes de pédogenèse, la décalcarification des roches, la formation des sols rouges, a donc dû être d'autant plus accentuée qu'on va d'Ouest en Est : actuellement sur même roche mère, on trouve beaucoup plus de sols rouges décalcarifiés dans les Beni-Snassen orientaux que dans les Kebdana et les Beni-Snassen occidentaux qui entourent la plaine du Zebra.

2° *La pétrographie et la structure.* — La chaîne des Beni-Snassen est scindée en deux par une faille orientée NW-SE située à l'Ouest de Berkane. A l'Est de cette faille, le cœur du massif profondément entaillé par l'érosion, est un batholite granitique, entouré de schistes et quarzites primaires, puis par le Permo-Trias (quelques bancs d'argile rouge et de dolomies calcaires; coulées de balsates doléritiques) : il s'agit donc essentiellement de roches non calcaires; nous avons cependant remarqué que les schistes, qui dominent, ne donnent naissance à des sols rouges qu'à basse altitude; au-dessus de 600-700 m, l'altération des schistes donne surtout des argiles jaunes. Reposant sur ce cœur primaire et triasique et l'entourant, viennent le Lias inférieur et surtout le Lias moyen (Domérien) qui plongent au Nord vers la plaine des Triffa; ce Domérien constitué par des calcaires très durs plus ou moins dolomitiques, forme tous les hauts sommets du massif (point culminant : 1532 m) et surtout constitue toutes les longues pentes structurales qui descendent vers la cuvette des Triffa : la pétrographie et la structure de ce Domérien sont particulièrement favorables à la formation de sols rouges complètement décalcarifiés.

A l'Ouest de la faille, l'ensemble du massif est constitué par du Jurassique supérieur avec une couverture localisée de Miocène. Ce Jurassique supérieur (essentiellement Callovien, Oxfordien et Kiméridgien) comporte encore beaucoup de grès, calcaires et calcaires dolomitiques durs, qui forment en particulier la plupart des sommets et qui portent des sols rouges. Cependant la structure fréquemment tabulaire ou peu inclinée a permis, par le jeu des failles et fractures, le développement d'une érosion importante; il en résulte que les pentes sont dans l'ensemble beaucoup plus fortes et que de nombreux faciès de marnes et de marno-calcaires affleurent : ces formations trop tendres, s'érodant rapidement, ne permettent pas le développement des sols rouges.

Enfin, dans la chaîne des Kebdana, anticlinal jurassique coiffé de dépôts miocènes et par la nappe rifaine (unité de Senhadja), les pentes sont en général également très fortes et les séries marneuses et marno-calcaires du Lias supérieur et du Jurassique moyen sont fréquentes. Les conditions sont donc également peu favorables à la formation des sols rouges, qui ne se développent bien que sur les schistes situés à basse altitude; ces schistes couvrent cependant une faible surface.

Climatologie, pétrographie et topographie, ont donc toujours permis, dans les montagnes, pendant les périodes de pédogenèses du Quaternaire, un développement de plus en plus important quand on va d'Ouest en Est des sols non calcaires et des sols rouges très argileux. Ces sols rouges, descendus dans les plaines tout au cours du Quaternaire, ont donné des roches mères d'autant moins calcaires qu'on va d'Ouest en Est : ceci a facilité la différenciation des sols de plaine sur le plan du lessivage du calcaire, de la rubéfaction et de la richesse en argile. Par ailleurs, la décalcarification plus intense des sols qui se produisait dans les montagnes Est a permis, surtout par lessivage oblique, un développement d'autant plus important de la puissance des accumulations de calcaires dans les sols des plaines qu'on va davantage vers l'Est; les profondeurs auxquelles commencent ces accumulations sont, elles, surtout réglées par le lessivage vertical, donc par les climats et la topographie des plaines.

(*) Séance du 23 août 1965.

(1) G. AUBERT, *Cahier de Pédologie O.R.S.T.O.M.*, n° 3, 1963, p. 1-7.
(2) G. GAUCHER, *Rapport Génie rural*, 1947.
(3) G. BRYSSINE, *Soc. des Sc. nat. et phys. du Maroc*, 1954.
(4) A. DE CHEVRON VILETTE, *Rapport O.R.S.T.O.M*, 1956.
(5) B. HEUSH, *Rapport S.O.G.E.T.I.M.*, Génie rural, 1960.
(6) A. RUELLAN, *Soc. des Sc. nat. et phys. du Maroc, Trav. de la Sect. de Pédologie*, 13-14, 1958-1959 (parut. 1960), p. 157-164.
(7) A. RUELLAN, *Rapport O. N. I.*, 1963.
(8) A. RUELLAN, *Revue de Géog. du Maroc*, nos 1-2, 1962, p. 23-30.
(9) C. CHOUBERT et coll., *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 504.
(10) I. PERSOGLIO, *Rapport O..N. I.*, 1962 et études non publiées.

(*Office des Irrigations du Maroc*, B. P. 432, *Rabat*.)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Utilisation de l'azote liquide et des mouillants pour l'extraction et la préparation des microfossiles.* Note de MM. **Gilles Carbonnel**, **Michel Moullade** et **Bernard Porthault**, transmise par M. Léon Moret.

Dans le cadre de recherches menées simultanément sur les Ostracodes et sur les Foraminifères, nous nous sommes heurtés à deux difficultés importantes concernant les techniques de préparation de ces microfossiles.

— Les Ostracodes et certains Foraminifères ne pouvant être déterminés en section, il était indispensable d'extraire ces microfossiles de roches parfois très indurées.

— Le micropaléontologiste doit avoir accès à de fins détails d'organisation et d'ornementation des organismes qu'il étudie; or, ceux-ci sont fréquemment recouverts d'une gangue argileuse ou argilo-calcaire qu'il est difficile d'éliminer.

Diverses méthodes ont déjà été décrites pour extraire les microfossiles de roches très cimentées (presse hydraulique, acétolyse, etc.); certaines altèrent plus ou moins le matériel d'étude. C'est pourquoi nous avons été amenés à mettre au point une nouvelle technique d'extraction, fondée sur une réfrigération très brutale de l'échantillon.

1. Technique d'extraction par l'azote liquide. — A la suite des premiers essais fructueux réalisés à l'Institut de la Catalyse de Lyon par J. P. Renouff et l'un de nous (G. C.), nous avons mis au point une méthode de désagrégation par chocs thermiques répétés, en utilisant alternativement un agent réfrigérant très puissant, l'azote liquide (point de liquéfaction : — 196°C), et l'eau à la température ordinaire. L'azote liquide est peu coûteux et sa manipulation ne nécessite aucun appareillage complexe.

Mode opératoire. — Débiter la roche en fragments de taille réduite.

— Laisser imbiber un mois ou plus, dans l'eau, ou dans un mouillant dilué, qui facilitera l'imbibition.

— Disposer l'échantillon, ainsi préparé, dans un récipient cylindrique en duraluminium, muni d'une anse et percé de petits orifices, qui permettront l'écoulement du gaz liquéfié; immerger l'ensemble dans un vase de Dewar calorifugé empli d'azote liquide. Après disparition de toute ébullition, la roche étant alors portée à — 196°C, extraire le récipient du vase de Dewar.

— Placer aussitôt l'échantillon sous un courant d'eau, au-dessus d'un tamis. La glace formée lors du traitement précédent dans les pores et les fissures de l'échantillon disparaît et la roche se « desquame » par petits fragments de taille variée, à mesure qu'elle reprend la température de l'eau.

— Répéter trois ou quatre fois l'immersion dans l'azote liquide et le passage sous l'eau.

Matériel étudié et résultats. — Nous avons soumis à ce traitement des roches calcaires et gréseuses qui s'étaient montrées réfractaires à toutes les autres méthodes d'attaque.

Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques des échantillons traités ainsi que le résultat obtenu pour chacun d'eux.

Échantillon.	% CO_3Ca.	% éléments sableux.	% argiles + glauconie + oxydes de fer.	Traitement préliminaire.	Nombre d'immersions dans l'azote liquide.	% de roche désagrégée.
1. (grès calcaire)	36	51	13	Bradosol 1/10	3	83
2. (grès calcaire)	29	53	18	Beloran 1/10	3	78
3. (calcaire gréseux)	58	29	13	Bradosol 1/150	3	26
4. (calcaire gréseux)	57	31	12	Eau	4	4
5. (calcaire glauconieux)	43	36	21	Désogène dilué	4	15
6. (calcaire gréseux à ciment ferrugineux)	48	30	22	Beloran 1/100	4	2
7. (calcaire argileux finement sableux	83	7	10	Eau oxygénée	3	13
8. (échantillon identique)	–	–	–	Eau oxygénée + Bradosol	2	16
9. (calcaire sableux)	86	12	2	Eau	4	6
10. (calcaire légèrement sableux)	89	8	3	Eau oxygénée	2	2
11. (calcaire légèrement sableux)	88	10	2	» »	5	9

Il convient d'ajouter les précisions suivantes :

— Le pourcentage de roche désagrégée augmente avec le nombre d'immersions dans l'azote liquide, mais seulement jusqu'à un seuil.

— Ce pourcentage n'est pas directement lié à la composition chimique et minéralogique de la roche, mais surtout à sa porosité primaire ou secondaire. C'est ainsi qu'on a obtenu un excellent résultat avec l'échantillon n° 1, très calcaire à fort pouvoir de rétention. Inversement, certaines roches peu poreuses (échantillons nos 4, 6, 9 et 10) n'ont été que très faiblement attaquées, sans que leur composition paraisse entrer en jeu. Il semble que les résultats obtenus soient essentiellement liés à la quantité d'eau absorbée par l'échantillon lors de l'imbibition préliminaire.

— La conservation des microfossiles est satisfaisante; la proportion d'individus détériorés est très faible. Si certains d'entre eux sont encore imprégnés d'une partie de leur gangue, on pourra alors les traiter par un mouillant.

2. Désagrégation des roches argileuses et utilisation des mouillants. — Depuis les travaux de R. Verniory [1] et la publicité qui leur a été donnée par J. Klaus [2] et R. Eckert [3], l'emploi des mouillants dans la préparation des microfossiles est une technique connue et pratiquée par bien des micropaléontologistes. Il nous paraît cependant utile de souligner les résultats spectaculaires que nous avons obtenus en

utilisant en synergie cette technique et le procédé de désagrégation des roches argileuses mis au point par N. V. Averburg [1]. A l'issue de ce double traitement, la microfaune est en effet parfaitement nettoyée, et, de plus, le résidu organique *se trouve notablement enrichi.*

1° *Désagrégation des roches argileuses (d'après la méthode de N. V. Averburg).* — Placer l'échantillon dans un bécher de 2 l et le recouvrir par une solution à 10 % d'hyposulfite de sodium; laisser reposer 30 mn.

— Ajouter de l'eau oxygénée à 130 volumes, dans une proportion de 1/5 du volume échantillon + solution d'hyposulfite.

Sans qu'il soit nécessaire de chauffer, il se produit rapidement une vive réaction exothermique, accompagnée d'un fort dégagement gazeux (H_2S, SO_2, etc.). Cette réaction est d'autant plus violente que la roche est plus argileuse et plus riche en matière organique.

— La réaction terminée, laisser reposer le sédiment quelques heures, laver et tamiser, puis sécher à l'étuve.

2° *Préparation des microfossiles par les mouillants.* — Le traitement par les mouillants complète le nettoyage des microfossiles; il s'effectue sur les résidus de la roche, préalablement attaquée par l'une des méthodes précédentes.

— Prélever dans un bécher 5 à 10 cm^3 de *résidus tamisés*; recouvrir cette prise par une solution à 10 % de Bradosol (produit CIBA) [5], dans laquelle elle restera immergée 30 à 50 mn. Il est très important d'agiter le bécher durant toute l'opération (un agitateur mécanique du type agitateur-vibreur convient parfaitement). On observe la formation d'un trouble très dense, dû à la mise en suspension des particules argileuses. On élimine ensuite la majeure partie de ces dernières par deux ou trois décantations et lavages successifs.

— Immerger à nouveau le résidu, durant 2-3 mn, dans une solution concentrée de Bradosol, puis verser dans le bécher quelques centimètres cubes de trichloréthylène, qui extrait le mouillant des particules encore cimentées, en complétant leur désagrégation.

— Après plusieurs traitements au trichloréthylène, éliminer ce dernier en reprenant le résidu par l'acétone. Un nouveau lavage rapide à l'eau, sur une colonne de tamis, permettra de débarrasser les microfossiles des particules encore adhérentes à leur test.

Les opérations successives, exposées ci-dessus, n'ont aucun effet nuisible sur l'état de conservation des organismes, *à condition de ne pas dépasser les temps indiqués.*

Il est à remarquer que l'action des mouillants ne se borne pas au décapage des microfossiles. Elle paraît pouvoir jouer un rôle direct dans l'attaque de roches indurées. Outre le travail de préparation qu'elle a exercé, nous l'avons vu dans la désagrégation de certains des échantillons traités par l'azote liquide, nous avons pu observer le cas extrême d'un

échantillon de calcaire à Orbitolinidés très recristallisé (composition : CO_3Ca, 86 %; éléments sableux, 2 %; argiles et oxydes de fer, 12 %) presque entièrement désagrégé à la suite d'une immersion de 10 mois dans une solution diluée de Bradosol.

En conclusion, nous insisterons particulièrement sur l'action complémentaire des méthodes exposées et sur leur innocuité à l'égard de la microfaune. Là réside, à notre avis, l'intérêt essentiel de ces techniques.

(1) R. VERNIORY, *Arch. Sc. Genève*, 9, n° 4, 1956, p. 487-492, 7 figures et 10, n° 1, 1957, p. 116-125.

(2) J. KLAUS, *Eclog. geol. Helv.*, 52, n° 2, 1959, p. 788-789.

(3) R. ECKERT, *Eclog. geol. Helv.*, 53, n° 2, p. 645-648.

(4) N. V. AVERBURG, *Voprosy Mikropaleontologii* (Moscou), n° 6, 1962, p. 147-148 (traduction B. G. R. M. n° 4123).

(5) Des échantillons de ce produit nous ont été fournis par les Laboratoires CIBA de Lyon.

(*Département des Sciences de la Terre,*
86, *rue Pasteur, Lyon,* 7e, *Rhône.*)

ENTOMOLOGIE. — *Remarques sur l'organisation de la nervation transversale de l'aile de l'Abeille domestique* (Apis mellifera mellifera *L.*). Note (*) de M. **Jean Louis**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Il est montré que la nervation alaire de l'Abeille domestique semble répondre à un schéma stable et cohérent susceptible d'être analysé par la géométrie plane.

La théorie paranotale fournit l'explication la plus satisfaisante de l'apparition de l'aile chez les Protoptérygotes ([4]). Il est admis que la plupart des types de nervation actuels sont issus, selon la conception de Tillyard, d'une simplification de l'*archédictyon* [([1])-([4])]; cependant, aucune théorie n'a pu encore faire pressentir la nature des impératifs qui ont présidé, au cours de l'évolution, à la distribution des nervures au sein de la membrane [([1]) à ([4])].

Chez les Hyménoptères mellifères, l'étude de la nervation transversale tend à prouver que la réticulation se présente, dans la plupart des cas, sous l'aspect stable d'une armature dont les caractéristiques géométriques sont constantes, même lorsqu'elles mettent en cause des éléments différents de la nervation.

Matériel et méthode. — Sur croquis d'aile obtenu par projection (grossissements : 10 à 35), on joint par des droites les points de convergences des nervures et l'on observe l'aspect des figures géométriques que ce procédé fait apparaître. Ces constructions ont été réalisées sur l'aile antérieure droite d'un représentant de chacun des genres appartenant à la super-famille des *Apoidea* (Hym.), et à partir d'échantillons d'Abeilles domestiques appartenant à des populations différentes. Ce travail a été effectué à l'exclusion de toute préoccupation de systématique ou d'homologie entre les nervures. Le procédé neutre de description alphabétique utilisé ci-dessous peut, le cas échéant, être remplacé par une description chiffrée, si le nombre de portions de nervures dépasse celui qui est généralement observable chez les Abeilles.

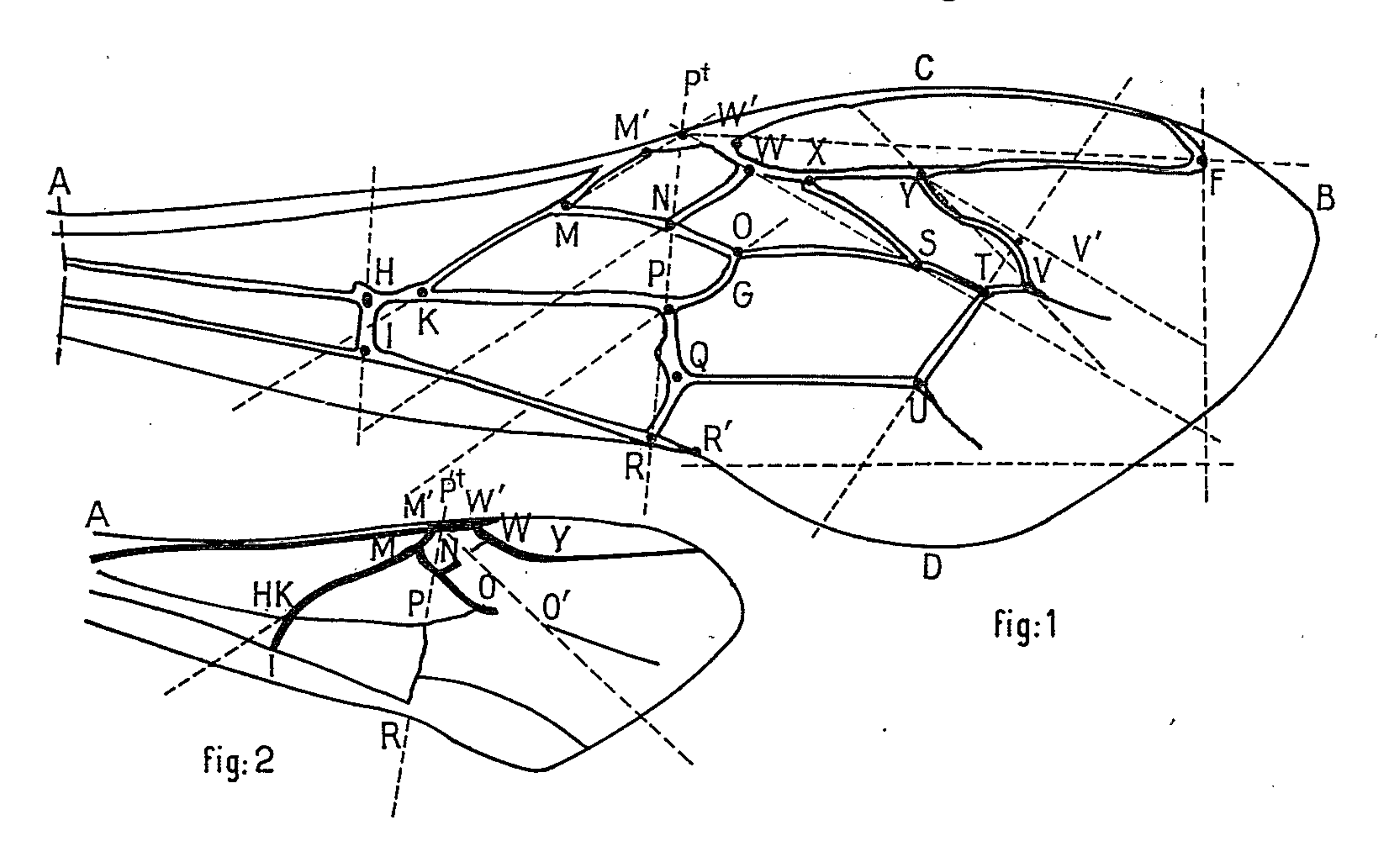
Premier cas. — Les droites obtenues sur l'aile d'une ouvrière d'abeille domestique (*fig.* 1) à partir des nervures transverses, et leur prolongement, permettent d'observer que :

1° Les cordes des trois arcs de tension de la membrane, formées par PtMK, PQR et PtXS convergent en un point Pt voisin de la césure et situé sur le bord de l'aile dans la zone ptérostigmale. Ces trois arcs, auxquels on peut ajouter PtYF, constituent une armature où seule la portion P.Pt, non sclérotisée, est virtuelle, mais rendue visible par l'alignement PNPt dans l'axe PR.

2° Sur cette armature fondamentale sont fixés deux systèmes secondaires extérieurs à l'angle KPtS. L'un est formé par la dichotomisation du

complexe costal en ACF et PtYF, l'autre par la présence d'un axe supplémentaire en YV. Or, on remarque que PtYF et PtCF se séparent en une zone où l'aile atteint sa largeur maximale. De même, l'arc supplémentaire formé par YV constitue une extension du support fondamental de la membrane en une zone où l'aile atteint sa longueur maximale.

3° En ce qui concerne les autres nervures transverses WN, OP, TU, YV, on note que WN et OP sont sensiblement parallèles à PtK, mais qu'il n'existe pas de nervure transverse parallèle à PtS, à l'exception peut-être de YV, très fortement courbe; c'est alors la tangente à cet arc, menée



en V'a partir de Y, qui semble rétablir un certain parallélisme dans la zone apicale de l'aile, ce parallélisme peut être favorable à l'équilibre de la nervation, si l'on en juge par la position dans la zone proximale de WN et de OP par rapport à PtK.

La position de TU n'apparaît pas étroitement coordonnée avec l'ensemble, tout au plus peut-on noter que l'un de ses prolongements converge avec YV' au sommet de la courbure de YV. Mais avec ST et QU, TU contribue à la consolidation vers l'arrière de l'armature fondamentale.

Deuxième cas. — La figure 2 représente l'aile d'une ouvrière de *Meliponula boccandei* (Hym. *Trigona*), dont la taille est plus petite et l'aire de butinage plus limitée. La nervation, bien qu'évanescente et simplifiée, témoigne de la persistance d'une armature de base identique à celle de l'Abeille.

Cette armature est constituée par l'angle KMO (homologue de KPtS, *fig.* 1) et de l'axe PR; la convergence des trois arcs KM, MO et PR est plus variable. Mais le ptérostigma est corrélativement plus développé et n'est pas ponctuel comme chez l'Abeille.

Il convient surtout de noter que l'angle KMO *n'est pas réalisé à partir des mêmes éléments de nervation* que dans le cas précédent. Le troisième axe, défini par XS chez l'Abeille a disparu; il tend à être remplacé par MNO, notamment par une augmentation de l'angle AM'M, mais son existence virtuelle peut encore être mise en évidence par une droite passant à mi-distance entre W'Y et MNO par une nygmata sur NW et la reprise de la nervure O' après son interruption en O.

Discussion. — 1° Les ailes que nous venons d'assimiler à des plans droits sont en réalité une juxtaposition de surface gauches. Ce fait implique que les nervures transverses comprennent des parties « hautes » et des parties « basses ». Or, toutes les nervures citées et notamment PtK, PR et PtS sont, à l'exclusion du point S, des nervures « hautes », ce qui confirme leur rôle de soutien de la membrane et l'unité de l'ensemble qu'elles constituent.

2° Le mot « arc » est employé ici dans un sens anatomique. Le mode de construction qui a été adopté n'implique pas que les portions de nervures aient été assimilées à des droites. Seules ont été considérées les cordes des arcs de tension de la membrane et leur prolongement.

3° Les constructions ont été effectuées en utilisant l'épaisseur de chaque nervure comme valeur compensatrice de la variation individuelle.

Conclusions. — On peut donc considérer comme démontré :

1° que la nervation transversale de l'aile des Abeilles est distribuée de façon cohérente au sein de la membrane;

2° que cette distribution est susceptible d'être schématisée puis analysée par la géométrie plane;

3° que certaines nervures ont une portion réelle sclérotisée et un parcours virtuel qui reste néanmoins coordonné avec l'ensemble (PNPt, *fig.* 1; (M' NO', *fig.* 2);

4° qu'un même schéma théorique domine la distribution des nervures transverses de l'aile chez les Hyménoptères Mellifères et qu'il peut même être réalisé selon les tribus à partir d'éléments différents de la nervation.

Enfin la position *en éventail* des principaux axes transversaux suggère une notion de relative unité dans la convergence des structures de soutien de l'aile animale.

(*) Séance du 23 août 1965.

(1) R. J. Tillyard, *Trans. Ent. Soc. London*, 75, 1927.
(2) P. Vignon, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 199.
(3) J. W. S. Pringle, *Cambridge Univ. Press*, *Insect flight*, 1957.
(4) E. Seguy, *Mém. Mus. Hist. Nat.*, Paris, série A, Zool., 21, 1959.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R.S., Groupe des Laboratoires de Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ENTOMOLOGIE. — *Influence des facteurs écologiques et de la vitalité de la plante hôte sur l'adaptation et l'extension de* Capnodis miliaris *Klug* (*Coléoptère Buprestidæ Xylophage*). Note de MM. **Constantin Chararas** et **Jean Chardenon**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Parmi les nombreuses espèces du genre *Capnodis*, le plus grand nombre s'attaque aux arbres fruitiers; cependant *Capnodis miliaris* Klug montre une nette spécificité pour les *Salicaceæ*. Dans de précédents travaux, nous avons étudié la nutrition et l'équipement enzymatique de *Capnodis miliaris* ainsi que l'action de divers antibiotiques à spectre étendu sur l'activité enzymatique [(1), (2)]. A cause de son importance économique dans le Proche-Orient, le parasite étudié nous a paru mériter des recherches approfondies quant au rôle des facteurs écologiques qui limient son extension. Les travaux ont été entrepris grâce à une mission accordée par l'organisation des Nations-Unies (F. A. O. et fonds spécial) et surtout effectués dans l'Ouest et le Sud de l'Anatolie où l'écorce pullule par suite des conditions écologiques favorables qu'elle y trouve et qui déterminent en même temps un état critique de la plante hôte. La température et la sécheresse, ainsi que l'état écologique du biotope, influencent considérablement l'extension de ce parasite qui ne montre qu'une très faible plasticité à l'égard du milieu et se cantonne dans une zone bien déterminée. Il se rencontre sous les climats que la carte de Gaussen, Emberger, Kassas et de Philippis classe comme thermoméditerranéen ($100 < x < 150$) et mésoméditerranéen accentué $75 < x < 100$; x étant le nombre de jours arides. Dans les régions du Nord et du Nord-Ouest de la Turquie (côtes de la mer Noire et de la mer de Marmara) où règne un climat subméditerranéen ($x < 40$), *Capnodis miliaris* n'a jamais été rencontré.

Les recherches sur l'action de la température ainsi que sur l'affaiblissement critique de la plante hôte au stade de sa réceptivité maximale montrent les rapports étroits qui existent entre insecte et biotrope d'une part, insecte et climat local d'autre part.

Dans une région donnée où *Capnodis miliaris* trouve les conditions optimales de son développement, il conserve un caractère prédominant de parasite secondaire; cependant, en cas de surpopulation l'insecte peut attaquer des sujets à la limite de leur optimum vital. A l'intérieur d'une zone climatique où les conditions d'extension optimales sont réalisées, l'effet du microclimat est très important, car il peut favoriser ou contrarier l'extension et la pullulation. Par ailleurs, dans un court laps de temps (un ou plusieurs jours) des facteurs climatiques favorables peuvent devenir défavorables par fluctuation au-dessus ou au-dessous de l'optimum.

Les températures les plus favorables vont de 26 à 32°C pour la nutrition, de 26 à 29°C pour la ponte. Les basses températures, 10-15°C, arrêtent l'activité de nutrition et la ponte, les hautes températures provoquent à partir de 42°C un ralentissement de l'activité, au-dessus de 45°C la torpeur complète.

Une humidité du sol supérieure à 60 % entraîne la destruction de 70 % des œufs.

Les recherches les plus importantes ont été effectuées dans la région d'Izmir où l'on constate une répartition anormale des pluies avec une

période aride de 5 mois. Les maximums absolus sont proches de 40°C dès le mois de mai; ils atteignent 42°C en juillet. Le total annuel des journées tropicales (maximum supérieur à 30°C) est de 95 à Izmir.

Les recherches sur le terrain nous montrent qu'en juillet la température de l'air au soleil peut dépasser 45°C, alors qu'à la surface du sol elle atteint jusqu'à 62°C. Celle du cambium monte jusqu'à 32°C.

Inversement à l'intérieur de la pépinière, sur sol irrigué la veille, on a relevé des températures inférieures de 15, 20 ou même 24°C à celles indiquées ci-dessus. Les autres conditions microclimatiques sont aussi très différentes selon qu'on se trouve sur sol sec ou sur sol irrigué.

Ces notations succinctes ne sont rapportées ici que pour montrer combien les conditions climatiques peuvent se montrer défavorables au *Populus* qui n'est pas un arbre tropical. Il en résulte un affaiblissement marqué de la plante hôte et une pullulation importante des *Capnodis*.

En vue de déterminer la vitalité du biotope, nous avons effectué en même temps que les relevés de température des prélèvements (feuilles et écorce) sur de jeunes plants de *Populus* soumis à diverses conditions culturales. Les résultats des mesures sont les suivants :

Caractéristique des arbres.	Pression osmotique (*) (at).	Indice de réfraction.	Matières sèches (%).
A. Arbre sans irrigation avec évolution des larves après infection expérimentale :			
Feuilles	18,75	1364,0	20,5
Écorce	17,40	1358,5	17,2
B. Arbre irrigué régulièrement une fois par jour, 10 l d'eau par jour pendant 25 jours, infection non réussie :			
Feuilles	16,73	1358,5	17,2
Écorce	9,80	1347,5	10,0
C. Arbre irrigué trois fois par mois, prélèvement 4 jours après irrigation : infection non réussie :			
Feuilles	17,18	1363,0	20,0
Écorce	10,90	1347,70	10,25
D. Moyenne de 15 arbres attaqués :			
Écorce	17,33	1359,5	17,7
E. Fanaison complète :			
Feuilles	34,57	1373,5	26,0

(*) Pression osmotique déterminée pour des sujets d'un an, à l'ombre, à une hauteur de 0,50 cm à 1 m.

Il ressort de ce tableau que le sujet A souffre d'une perturbation physiologique caractérisée puisqu'il accuse une élévation notable de la pression

osmotique due à une forte évaporation du liquide cellulaire. La teneur globale des constituants déterminée par réfractométrie (matières sèches) apparaît anormalement élevée, avec 20,5 % pour les feuilles et 17,2 % pour l'écorce alors que les valeurs normales ne dépassent pas 17,2 au niveau des feuilles et 10 au niveau de l'écorce; ce sont, en effet, les valeurs trouvées chez le sujet B, arbre en pleine vitalité, sur lequel nous n'avons observé aucune attaque, ni par voie naturelle, ni à la suite d'infection expérimentale. Parallèlement nous avons relevé entre les sujets A et B d'importantes variations de la pression osmotique corticale qui atteint 17,40 atm chez le sujet A (stade de fanaison complète due à la forte évaporation du liquide cortical) contre 9,80 chez le sujet B. Il est à noter que les sujets D attaqués donnent des résultats comparables qui trahissent un déséquilibre physiologique irréversible.

Pour qu'une plante se trouve dans des conditions optimales, donc dans un état où il n'est pas possible d'observer d'attaque de *Capnodis miliaris*, la pression osmotique ne doit pas présenter de variations importantes et ne peut en aucun cas dépasser 13 atm au niveau de l'écorce. Chez un jeune peuplier en pleine vigueur, elle se situe entre 9 et 12,5 atm, valeurs optimales de la pression osmotique corticale. Pour maintenir cette vitalité de la plante dans la région d'Izmir, on doit lui fournir une quantité d'eau suffisante, qu'on peut évaluer à 100 l par plant et par mois. La forte humidité qu'on obtient ainsi provoque la destruction d'un grand nombre d'œufs dont la mortalité peut atteindre 80 %. L'apport standard effectué actuellement dans la pépinière de Torbali est de 60 l en trois apports mensuels. Les mesures effectuées sur le sujet C montrent bien que cette quantité est insuffisante. La pression osmotique atteint en effet dans les feuilles une valeur élevée. La perturbation ne paraît cependant pas irréversible, la turgescence reste en effet normale au niveau de l'écorce, comme en témoignent les divers résultats rapportés qui sont très voisins de ceux qu'on trouve chez le sujet B, très abondamment irrigué.

(1) *Ann. pharmaceutiques franç.*, 22, nos 11-12, 1964, p. 629-634.
(2) *Ann. pharmaceutiques franç.*, 22, no 10, 1964, p. 549-558.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique,*
16, *rue Claude Bernard, Paris,* 5e
et *Mission des Nations Unies à l'Institut de Recherches d'Izmir,*
P. K. 44, *Turquie.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Formes de conjugaison de la corticostérone et de ses métabolites dans l'urine de Lapin.* Note (*) de MM. **Jorge R. Pasqualini, Paul Di Costanzo, Jean-C. Legrand** et **Max-F. Jayle**, transmise par M. Robert Courrier.

Après administration intraveineuse de 1.2-^{3}H-corticostérone au Lapin, on trouve 9 % de la radioactivité totale urinaire dans la fraction libre, 32 % dans la fraction ester-sulfate, et 59 % dans la fraction glucosiduronate. La tétrahydrocorticostérone est excrétée en quasi-totalité dans la fraction glucosiduronate, la 3β-allo-tétrahydrocorticostérone principalement dans la fraction ester-sulfate, et la tétrahydro-11-déhydrocorticostérone se répartit dans les trois fractions. Dans la fraction ester-sulfate on libère, par solvolyse ou par hydrolyse enzymatique, 30 % seulement des stéroïdes radioactifs.

Matériel et méthodes. — 80 μCi de 1.2-^{3}H-corticostérone ont été mélangés avec 60 mg de corticostérone et administrés par voie intraveineuse (veine marginale de l'oreille) à trois lapins. Les urines des 1er, 2e et 3e jours ont été recueillies et les stéroïdes fractionnés en stéroïdes libres, ester-sulfates et glucosiduronates, selon la procédure indiquée dans une Note précédente (1). Les stéroïdes libres ou libérés des fractions conjuguées ont été chromatographiés dans le système chloroforme/formamide et séparés en trois zones.

La zone *a* ayant la migration du cortisol (11β, 17α, 21-trihydroxy-pregna 4-ène, 3.20-dione) et des stéroïdes plus polaires, la zone *b* correspondant à la migration de la cortisone (17α, 21-dihydroxy-pregna 4-ène 3.11.20-trione), et ayant un R_E compris entre 0,8 et 1,5, et la zone *c* correspondant à la migration ayant un R_E compris entre 1,5 et le front du solvant.

La zone *a* est chromatographiée successivement dans les systèmes benzène/méthanol/eau (2 : 1 : 1 v/v) et toluène/acétate d'éthyle/méthanol/eau (9 : 1 : 5 : 5 v/v), elle contient quatre stéroïdes radioactifs donnant une réaction positive au bleu de tétrazolium, ne présentant pas d'absorption à 254 mμ, ni de fluorescence en milieu alcalin. La faible quantité de stéroïdes obtenus ne nous a pas permis leur identification.

La zone *b* est chromatographiée dans le système toluène/propanediol, benzène/formamide et isooctane/toluène/méthanol/eau (4 : 1 : 3 : 2 v/v), ce qui permet de séparer deux stéroïdes radioactifs, l'un correspondant à la migration de la tétrahydrocorticostérone (3α, 11β, 21-trihydroxy-5β-pregnane 20-one) et l'autre correspondant à la migration de la 3β-allo-tétrahydrocorticostérone (3β, 11β, 21-trihydroxy-5α-pregnane 20-one, 3β-allo-THB).

La zone *c* est chromatographiée dans les systèmes toluène/propanediol et benzène/formamide, ce qui permet de séparer deux stéroïdes qui correspondent respectivement à la migration de la tétrahydro-11-déhydrocorticostérone (3α, 21-dihydroxy 5β-pregnane 11.20-dione) et de la corticostérone; après acétylation les acétates sont chromatographiés dans les systèmes isooctane/toluène/méthanol/eau (7 : 1 : 5 : 5 v/v) et ligroïne/propanediol.

Dans ces systèmes les acétates des stéroïdes isolés correspondent respectivement au 3.21-diacétate de la 11-déhydrocorticostérone et au 21-acétate de la corticostérone.

Les différents corticostéroïdes isolés sont évalués par une microréaction au bleu de tétrazolium et la radioactivité est mesurée dans un scintillateur liquide (Model Packard 300 Z, efficacité pour le tritium : 33 %.

Résultats. — Les urines des premières 24 h contiennent 54 % de la radioactivité administrée, celles du 2e jour 5 %, celles du 3e jour 3,2 %. La radioactivité totale des premières 24 h se répartit ainsi : 9 % correspondant à la fraction libre, 32 % à la fraction ester-sulfate et 59 % à la fraction glucosiduronate. Après solvolyse ou hydrolyse par la sulfatase du suc digestif d'*Helix pomatia* 30 % seulement de la radioactivité est libérée de la fraction ester-sulfate, par contre la β-glucosiduronase libère la totalité des stéroïdes radioactifs de la fraction glucosiduronate.

TABLEAU I.

Répartition des différents stéroïdes urinaires radioactifs dans les fractions libre, ester-sulfate et glucosiduronate après administration intraveineuse de 1.2-^{3}H-corticostérone.

	Fractions.								
	Libre.			Ester-sulfate.			Glucosiduronate.		
Stéroïdes.	% (*).	µg.	A. S.	%.	µg.	A. S.	%.	µg.	A. S.
Stéroïdes polaires	2,5	450	1 600	0,15	32	1 680	5,5	1 210	1 750
Tétrahydrocorticostérone	1,9	418	1 450	1,80	400	1 600	19	4 180	1 625
3β-allo-tétrahydrocorticostérone	1,3	286	1 550	3,20	700	1 750	0	0	0
Tétrahydro-11-déhydrocorticostérone	1,4	308	1 580	2,00	308	1 650	2,5	550	1 650
Corticostérone	0,04	9	–	0,2	44	1 725	1	220	1 700

(*) Pourcentage de la radioactivité totale urinaire.

Le tableau I donne la répartition des différents stéroïdes identifiés dans les fractions libres, ester-sulfate et glucosiduronate. Le pourcentage des stéroïdes polaires (plus polaires que le cortisol) dans le système chloroforme/formamide est relativement important dans les fractions libres et glucuroconjuguées. La tétrahydrocorticostérone se trouve principale-

ment dans la fraction glucosiduronate et la 3β-allo-tétrahydrocorticostérone est trouvée principalement dans la fraction sulfoconjuguée confirmant un travail précédent (1).

(*) Séance du 30 août 1965.

(1) J. R. PASQUALINI et P. DI COSTANZO, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2252.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté de Médecine, 45, *rue des Saint-Pères, Paris*, 6e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du travail musculaire sur la vitesse d'incorporation d'acétate de sodium ^{14}C-1 dans le cholestérol, par des coupes de foie de Rat.* Note de MM. **Bernard Duperray, Albert Ville** et **Henri Pacheco**, transmise par M. Marcel Delépine.

Des coupes de foie de rats, entraînés à la marche, synthétisent un cholestérol notablement plus radioactif que les coupes de foie de rats maintenus au repos.

Nous avons déjà montré (1) que, chez le rat normalement nourri et soumis à une marche quotidienne :

— le taux de cholestérol sérique subit une légère baisse durant le travail musculaire, puis remonte vers une valeur normale, après le repos;

— le taux de cholestérol hépatique augmente un peu, pendant l'effort.

Ces premiers résultats pouvaient traduire une exaltation de la cholestérogénèse hépatique. Pour vérifier cette hypothèse nous avons comparé la vitesse d'incorporation d'acétate ^{14}C-1 dans le cholestérol, par des coupes de foie de rats maintenus au repos et de rats soumis à un exercice musculaire.

Expérimentation. — Des rats blancs Wistar, recevant une alimentation normale, sont divisés en trois séries :

T : animaux au repos;

A et B : animaux astreints à la marche dans un appareil déjà décrit (1) (1 h/jour, 1400 m, au moins pendant 3 semaines).

Les animaux de la série A sont sacrifiés, à jeun, par décapitation, après un repos de 24 h; ceux de la série B immédiatement après une marche de 2 h.

Pour chaque animal, une soixantaine de petites coupes de foie (1 à 1,5 g) sont mises en incubation, en atmosphère d'oxygène dans 10 ml d'un milieu tamponné (Krebs-Ringer-phosphate, pH 7,10) contenant 10 mg d'acétate de sodium ^{14}C-1 (tableau I) [(2), (3)].

L'incubation est faite dans des erlenmeyers de 50 ml, fermés, munis d'un réservoir central cylindrique contenant 0,3 ml d'une solution de potasse à 20 %.

Après 3 h d'incubation à 38° (2) avec agitation latérale, l'activité biologique est bloquée par addition de KOH hydroalcoolique (4). Le contenu de chaque récipient est traité par la méthode de Sobel, Kaye et Spoerri [(4), (1)] pour extraire le cholestérol total; le cholestérol de l'extrait chloroformique est purifié par une double chomatographie en couche mince, sur silicagel, une première fois, avec, comme phase mobile, le mélange : dichloro-1.2 éthane-méthanol (98-2 vol) (5), une deuxième fois, avec le mélange; éther de pétrole-méthyléthylcétone-acide acétique (95-4-1 vol) (6). Après chaque chromatographie, les plaques sont révélées à l'aide de vapeurs d'iode, pour délimiter la bande du cholestérol qui est, après évaporation du réactif, élué avec du chloroforme. La solution

chloroformique de la deuxième élution est amenée à un volume d'environ 2,3 ml dont 1 ml est prélevé pour le dosage colorimétrique et 1 ml pour mesurer, après évaporation du solvant dans une coupelle d'aluminium, l'activité spécifique du cholestérol.

Nous avons vérifié que l'activité spécifique du cholestérol extrait et purifié par cette méthode, puis dilué avec du cholestérol pur, inerte, n'est pas modifiée par cristallisation.

Résultats (tableau I) :

TABLEAU I.

N° de l'expérience.	Nombre de rats dans chaque série.				Activité spécifique de l'acétate ^{14}C-1 (mCi/mM).	Activité spécifique du cholestérol hépatique (cp/mn/mg).		
	T.	A.	B.	Total.		T.	A.	B.
1.....	2	2	2	6	0,324	1000 100 %	1735 173 %	1275 127 %
2.....	2	2	2	6	0,162	270 100 %	650 240 %	910 337 %
3.....	5	6	7	18	0,080	150 ± 35 100 %	245 ± 106 163 %	345 ± 117 230 %
4.....	8	8	8	24	0,340	1190 ± 280 100 %	1690 ± 265 142 %	2450 ± 530 206 %

N. B. — On donne la moyenne arithmétique de chaque grandeur et l'écart maximal probable pour une probabilité de 95 % : $e = \tau\sqrt{\frac{\sigma^2}{n}}$.

τ est donné par une table en fonction de la valeur de n; en général, $\tau > 2,1$; n, nombre de mesures; σ^2, variance.

Conclusions. — Ces premiers résultats expérimentaux montrent, de façon significative :

1° que le foie du rat exercé produit, *in vitro*, un cholestérol plus radioactif que celui du rat au repos;

2° que le foie du rat exercé B, tué immédiatement après le travail, produit, *in vitro*, un cholestérol plus radioactif que celui du rat A, tué après un repos de 24 h.

La cholestérogénèse hépatique paraît donc accrue, par le travail musculaire, sans doute à cause d'une exigence en cholestérol plus élevée de certains tissus. Nos travaux en cours essaient de déterminer quelles voies cataboliques du cholestérol sont stimulées.

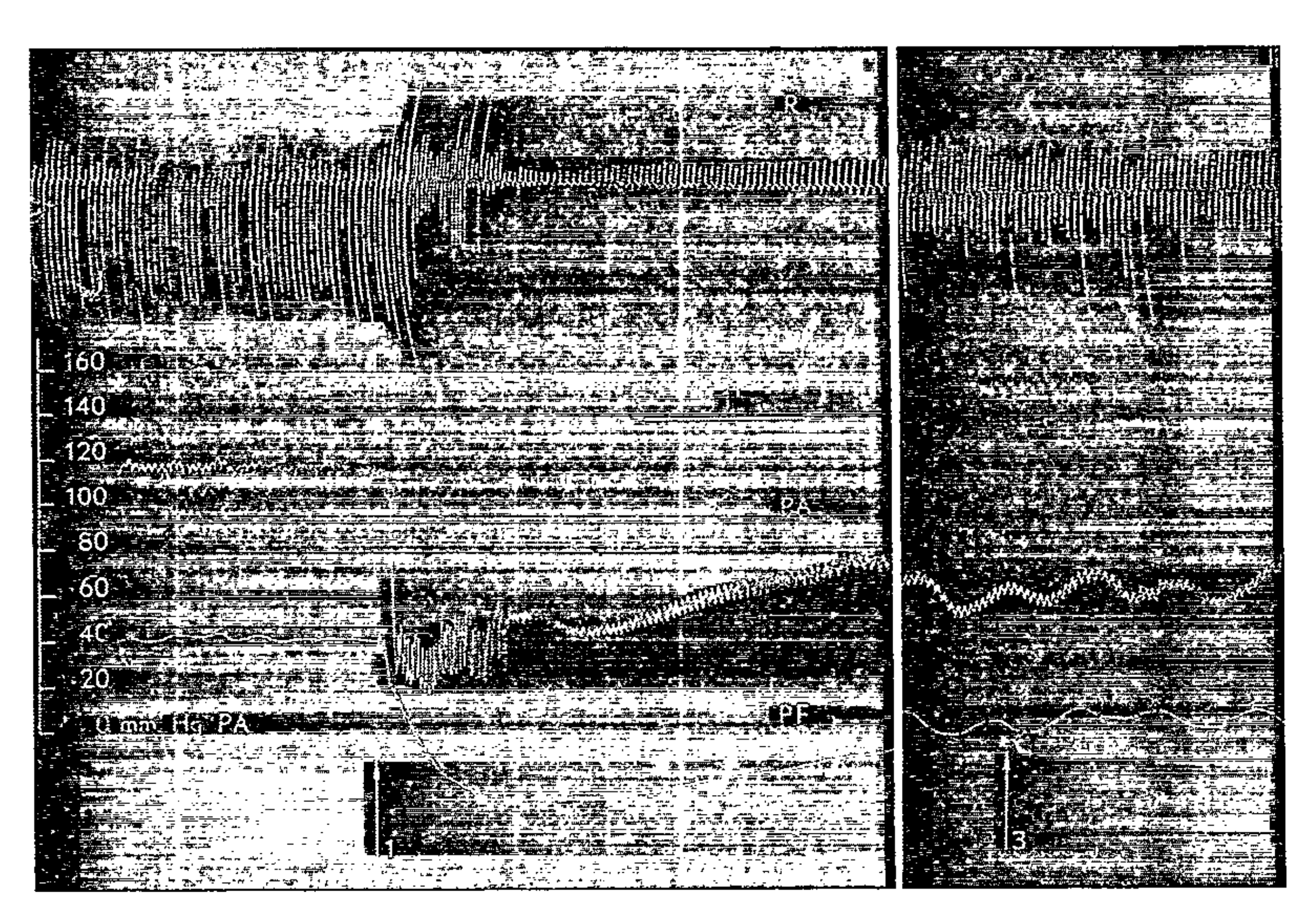
(1) B. DUPERRAY et H. PACHECO, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2549.
(2) K. BLOCH, E. BOREK et D. RITTENBERG, *J. Biol. Chem.*, 162, 1946, p. 441.
(3) I. D. FRANTZ Jr, N. L. R. BUCHER, H. S. SCHNEIDER, N. H. MC GOVERN et R. KINGSTON, *J. Biol. Chem.*, 206, 1954, p. 471.
(4) A. E. SOBEL, I. A. KAYE et P. E. SPOERRI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 471.
(5) H. JATZKEVITZ et E. MEHL, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 320, 1960, p. 251.
(6) N. ZOELLNER et G. WOLFAM, *Klin. Woch. schr.*, 40, 1962, p. 1101.

(*Service de Chimie biologique,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue A.-Einstein, Villeurbanne, Rhône.

TOXICOLOGIE. — *Chémorécepteurs périphériques et agression toxique.* Note (*) de MM. **Fernand Caujolle** et **Pham-Huu-Chanh**, transmise par M. René Fabre.

Au niveau de la fémorale du Chien des plaques chémosensibles ont pu être caractérisées et leur rôle spécifique au cours d'intoxications diverses a été établi. Il n'a pas été mis en évidence de plaques homologues sur l'endothélium veineux.

Il est fréquent d'observer que l'injection d'une drogue biologiquement active dans le bout périphérique d'une artère entraîne des réponses générales plus promptes ou plus accusées que l'injection de la même drogue dans le bout central d'une veine. L'endothélium vasculaire paraît donc réceptif aux agents chimiques de façon différente dans les artères et dans les veines.



De haut en bas * Pression intratrachéale, R. Pression artérielle générale enregistrée à l'artère fémorale droite au manomètre à mercure, PA. Pression fémorale récurrente, PF.

Graphique 1. — *Acétylcholine.*

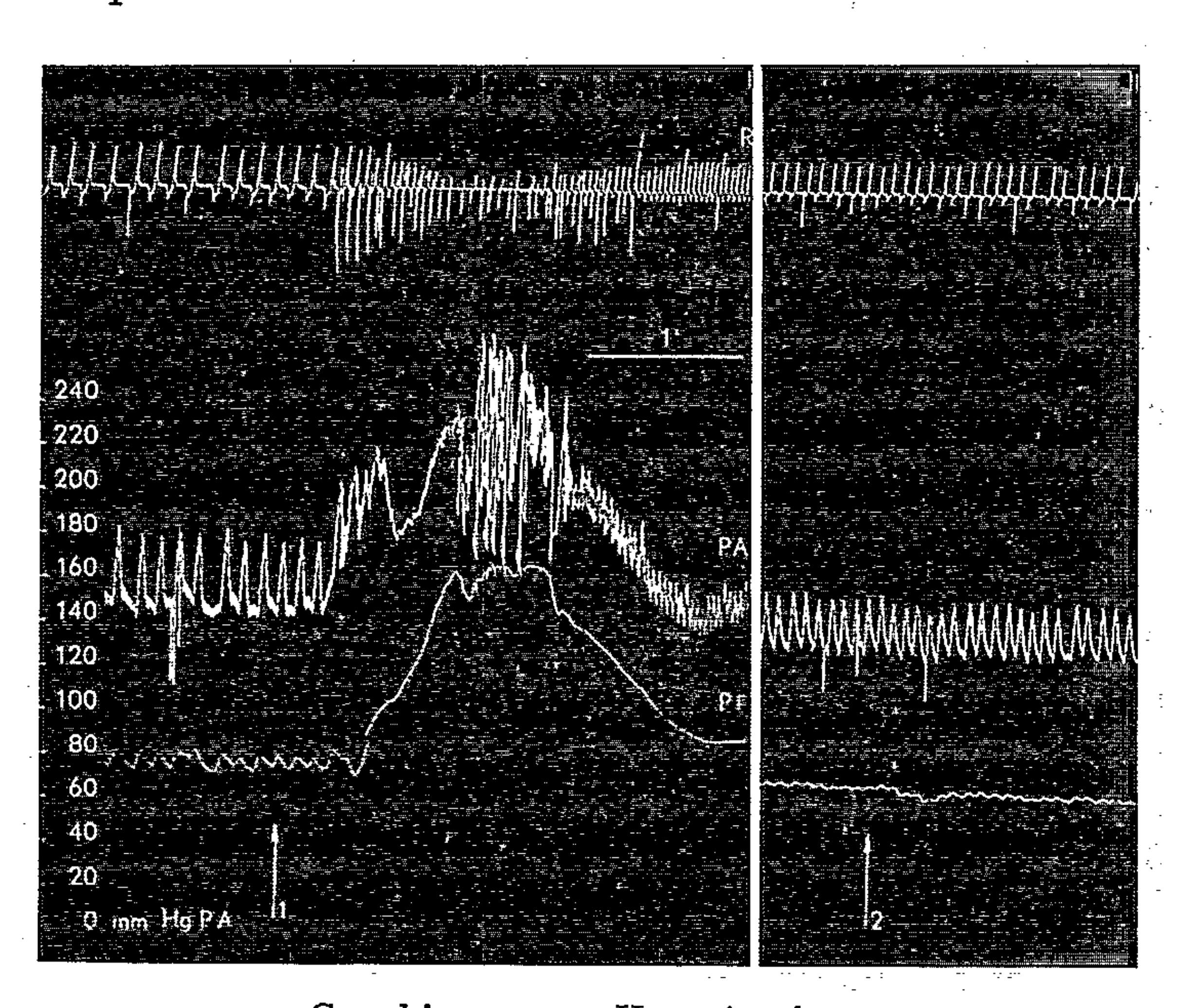
Chien n° 712, ♀, 11 kg : Vagues intacts.

— Isolement du sac artériel fémoral par section. En I, ↑1 : Injection dans le sac artériel isolé de 60 mg d'acétylcholine.
— Isolement du sac veineux fémoral par section. En II, ↑3 : Injection dans le sac veineux isolé de 60 mg d'acétylcholine, 53 mn après ↑1.

Des considérations différentes de celles qu'inspire la toxicologie expérimentale ont déjà conduit certains physiologistes à envisager la sensibilité chimique des aires intravasculaires. Les réflexes déterminés par la quinine ont été mis en évidence par Schroff dès 1875; les effets généraux déterminés par injection intrafémorale de nitrate d'argent ou de nicotine ont été signalés par Heger en 1887 (1). D'autres auteurs reprirent les travaux de Heger. On doit à C. Heymans [(2), (3)] une analyse remarquable des

résultats acquis et de leurs interprétations; C. Heymans et coll. [4] d'une part, Tournade et Malmejac [5] d'autre part ont délimité le rôle de la sensibilité endoartérielle périphérique dans l'équilibre physiologique normal. Le but de nos essais est différent : il vise à révéler si le rôle de ces récepteurs, discret dans des conditions normales, ne peut devenir considérable au cours d'agressions toxiques.

Les difficultés d'interprétation des travaux antérieurs sont liées aux techniques souvent aléatoires; il convient donc de préciser dès l'abord le protocole adopté.



Graphique 2. — *Hypertensine.*

Chien n° 764, ♂, 16,6 kg : Vagues intacts.

Isolement du sac artériel fémoral par section.

En I, ↑1 : Injection dans le sac artériel isolé de 5 mg d'hypertensine.

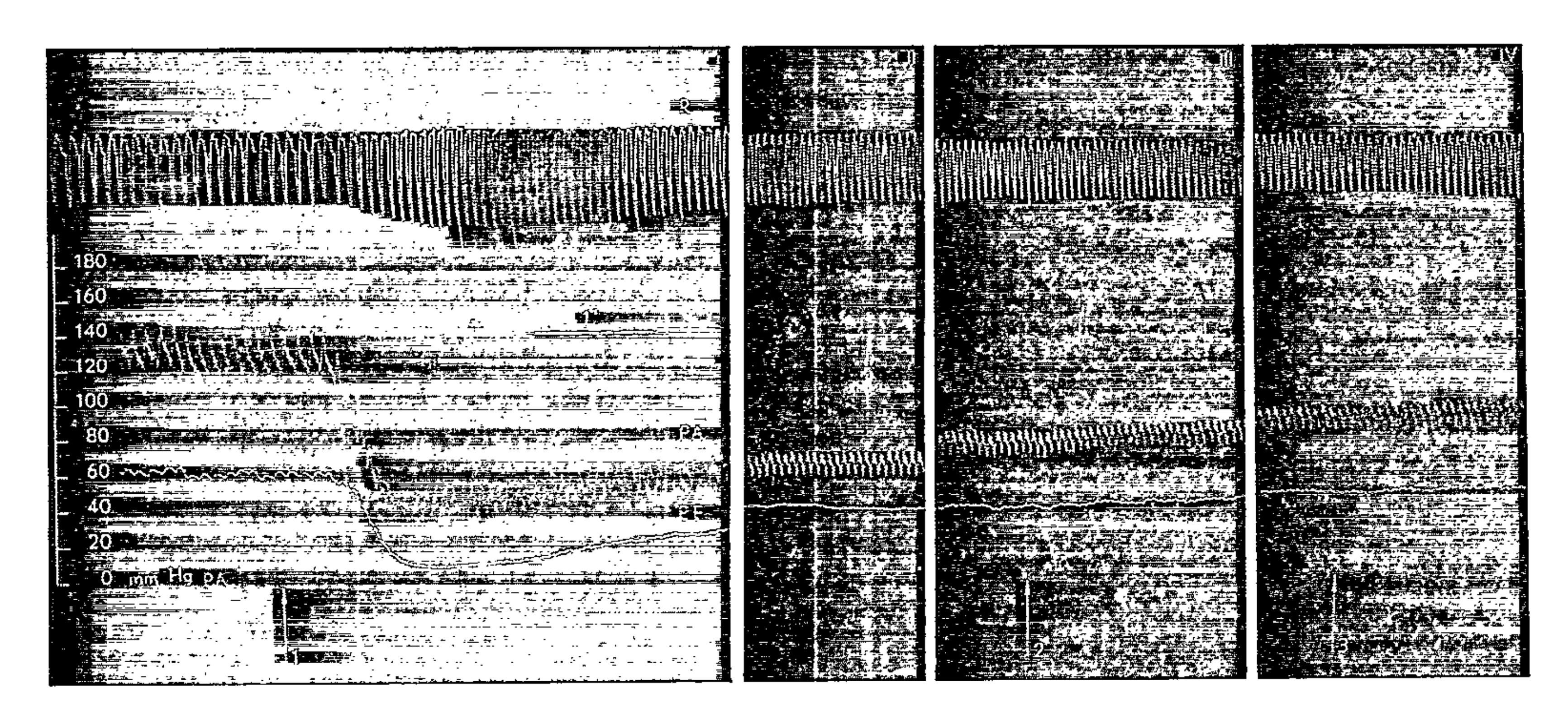
En II, ↑2 : Dépôt de 5 mg d'hypertensine sur la plaie après extirpation du sac artériel, 20 mn après ↑1.

Technique. — Sur 8 cm suivant le trajet de la fémorale, on incise la peau de la patte gauche de chiens chloralosés de 15 à 20 kg.

Une incision des plans profonds, de 5 mm environ, permet d'atteindre en A, juste à la sortie de l'abdomen, l'artère et la veine fémorales; une deuxième incision B, de même longueur, est pratiquée à environ 7 cm en aval. Entre A et B, on repère les collatérales artérielles et veineuses qu'on sectionne entre deux ligatures sans léser les plexus périvasculaires, ni les troncs nerveux voisins. Enfin on sectionne artère et veine fémorales en A et B, entre deux ligatures : le segment AB des deux vaisseaux est ainsi isolé circulatoirement, mais non déconnecté au point de vue nerveux. Dans les sacs vasculaires constitués, on injecte les solutions des produits éprouvés avec une aiguille très fine.

En fin d'expérience, on extirpe les segments AB, pour s'assurer de l'absence absolue de toute collatérale et on applique, au lieu et place du segment la substance active. Si l'existence de collatérales est reconnue, l'expérience est tenue pour nulle.

Essais. — L'injection de substances actives dans les sacs AB veineux n'a jamais entraîné de réponse générale; la même injection dans les sacs AB artériels peut provoquer des réponses : variations de la pression sanguine, du rythme et de l'amplitude respiratoires; mouvements convulsifs, etc. Les réponses produites ont toujours été rapides.



Graphique 3. — *Nitroprussiate de sodium.*
Chien n° 585, ♀, 10 kg : Vagues intacts.

— Isolement du sac artériel fémoral par section.
En I, ↑1 : Injection dans le sac artériel isolé de 20 mg de nitroprussiate de sodium.
En II : 18 mn après ↑1.
— Isolement du sac veineux fémoral par section.
En III, ↑2 : Injection dans le sac veineux isolé de 20 mg de nitroprussiate de sodium.
En IV, ↑3 : Dépôt de 100 mg de nitroprussiate de sodium sur la plaie après extirpation du sac artériel.

L'adrénaline (0,5 mg) et la noradrénaline (0,3 à 0,5 mg), malgré les quantités utilisées, donnent des réponses faibles; l'effet muscarinique de l'acétylcholine (60 mg) est intense (*gr.* 1), tandis que l'effet nicotinique est discret (60 mg après atropinisation).

Le pentétrazol (200 mg) ne déclenche aucune action à l'inverse du sulfate de strychnine (10 à 20 mg) fortement convulsivant. De nettes réponses hypertensives sont provoquées par le sulfate d'amphétamine (20 à 100 mg) et surtout l'hypertensine (5 mg) (*gr.* 2). La nicotine (3 à 250 mg) réagit puissamment.

Le nitroprussiate de sodium (20 à 30 mg) détermine une hypotension générale durable (*gr.* 3).

Le cyanure de potassium provoque la mort de l'animal, par neuro-induction, mais à dose très supérieure à la dose létale par voie intraveineuse sur l'animal entier.

Conclusions. — 63 essais (sur 81) ont été reconnus valables après contrôle terminal; ils prouvent l'existence, chez le Chien, de zones chémosensibles à l'intérieur de l'artère fémorale et leur absence à l'intérieur de la veine fémorale. La démonstration de l'existence de ces plages appelle le recours à des doses massives, hautement toxiques, donc leur sensibilité, nettement sélective, est très inférieure à celle des plages sino-carotidiennes. Conformément aux vues de C. Heymans, on est fondé à penser que l'importance physiologique des plages périphériques endoartérielles est restreinte; par contre au cours d'une agression toxique, ces plages contribuent à déterminer l'intensité et la précocité du syndrome réactionnel. L'interprétation des faits n'exclut pas l'hypothèse d'un rôle possible dans les intoxications endogènes : ces plages chémosensibles périphériques constitueraient dans cette hypothèse un moyen jusqu'ici méconnu de défense.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) HEGER, *Beitz Physiol. C. Ludw. Gewidnet*, 1887, p. 193.
(2) C. HEYMANS, *Act. pharmac. de P. Hazard*, 5e série, Masson, Paris, 1953.
(3) C. HEYMANS et J. J. BOUCKAERT, *Sensibilité réflexogène des vaisseaux*, Hermann, Paris, 1934.
(4) C. HEYMANS, J. J. BOUKAERT, VON EULER et L. DAUTREBANDE, *Archiv. int. Pharmacodyn. therap.*, 43, 1932, p. 186.
(5) TOURNADE et MALMEJAC, *C. R. Soc. Biol.*, 106, 1931, p. 444.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités,*
205, *route de Narbonne, Toulouse, C. N. R. S.*)

MICROBIOLOGIE. — *Composition des gaz dégagés par* Clostridium septicum *cultivé en milieu au thioglycolate.* Note de MM. **Marcel Chaigneau, Jacques Bory, Georges Le Moan** et Mlle **Colette Labarre**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Au cours d'une étude analytique générale sur les gaz libérés par différentes bactéries anaérobies et aérobies, faisant appel en particulier à la spectrométrie de masse, les auteurs ont étudié le dégagement gazeux de *Clostridium septicum* en milieu au thioglycolate. Les seuls gaz dégagés ont été CO_2, H_2, N_2, en proportions constantes au cours du temps.

La plupart des bactéries anaérobies sont capables en milieu de culture de produire des dégagements gazeux plus ou moins importants. Différents travaux [(1), (2), (3), (7)] ont été consacrés à l'étude de cette question, en particulier celui de Wolf et Harris (9) et ceux de Prévot et de son école [(4), (5), (6), (8)]. Il nous a paru intéressant de reprendre avec des méthodes analytiques modernes à notre disposition, en particulier la spectrométrie de masse, une étude générale systématique de la composition et de l'évolution des mélanges gazeux libérés dans différentes conditions par un certain nombre de bactéries anaérobies et aérobies.

Pour l'étude en cours concernant les bactéries anaérobies, nous avons mis au point deux dispositifs de prélèvements des gaz.

Le premier, très simple, consiste à utiliser un Erlenmeyer (I) de 250 cm^3 contenant 50 cm^3 de milieu de culture et comportant un rodage mâle sur lequel on branche un tube muni d'un robinet assurant la liaison avec une trompe (trompe à eau, trompe de Sprengel). Le milieu est ensemencé; le vide est réalisé; les gaz libérés sont prélevés jusqu'à la pression correspondant à la tension de vapeur d'eau à 37°C, soit pratiquement en totalité. Cette manière de faire élimine la cause d'erreur due à la solubilité du CO_2 dans le milieu, sous pression ordinaire. Les différents prélèvements sont effectués à intervalles de temps choisis, par aspiration à la trompe de Sprengel. Dans ce type d'expérience, les cultures sont réalisées sous pression réduite. Pour éliminer l'influence de ce facteur sur le développement des cultures et la libération des gaz, nous avons conçu un deuxième dispositif (II) comportant deux pièces : un long tube contenant le milieu de culture, surmonté à son extrémité légèrement étranglée d'une partie élargie, un tube cloche muni d'un robinet rodé et permettant la liaison avec une trompe de Sprengel. Le tube cloche vient coiffer l'étranglement de la première pièce de l'appareil et la fixation est assurée sur la partie élargie par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de garde en verre bouché au coton.

Les deux pièces sont stérilisées séparément; le milieu est ensemencé; la deuxième partie adaptée aseptiquement sur la première et le tube cloche rempli de milieu de culture par aspiration. Les gaz formés se dégagent dans le tube cloche et sont prélevés au bout de temps variables par pompage à l'aide d'une trompe de Sprengel. Ces gaz sont désséchés instantanément en disposant avant la trompe une nacelle contenant de l'anhydride phosphorique ou selon les cas du chlorure de calcium fondu.

Nous disposions au laboratoire des Gaz des moyens analytiques classiques : méthode générale d'analyse des gaz sur la cuve à mercure, spectrométrie infrarouge, chromatographie en phase gazeuse, etc. et également spectro-

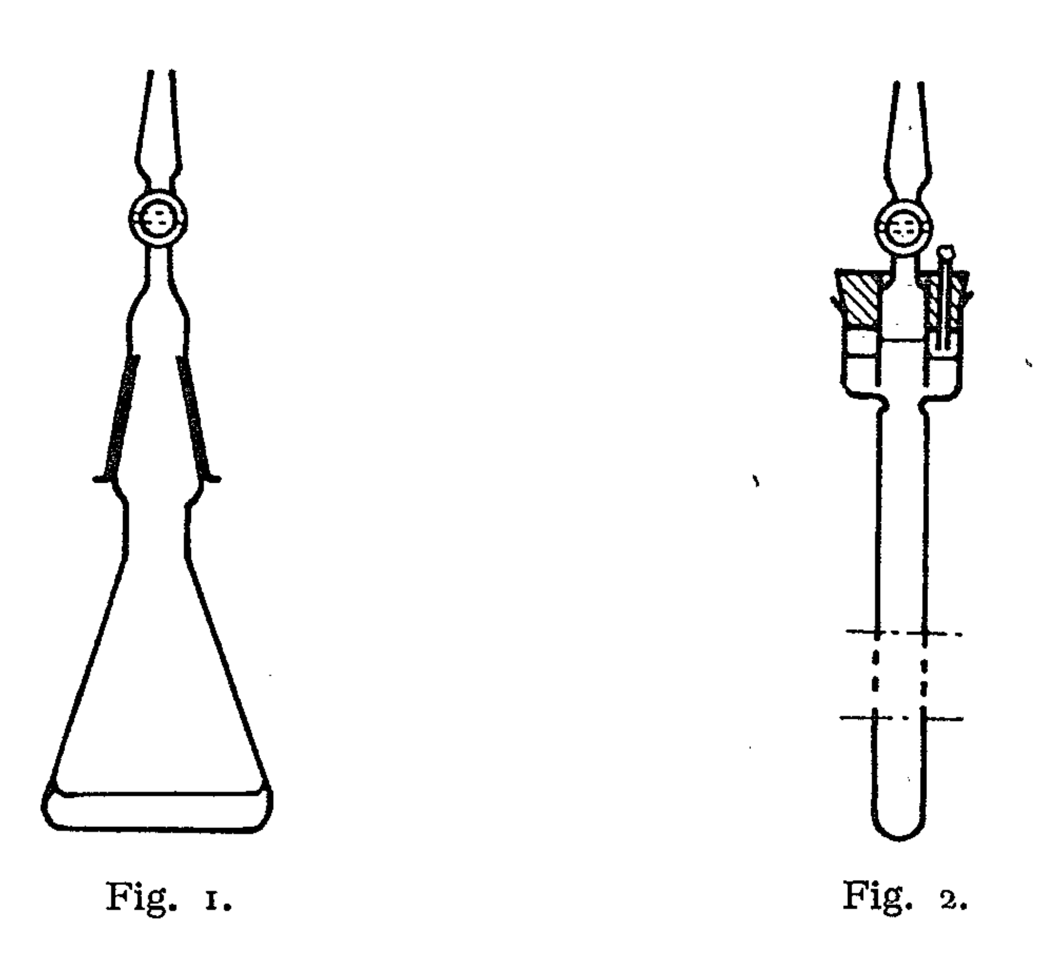


Fig. 1. Fig. 2.

métrie de masse, qui, étant donnée sa très grande sensibilité nous rendait possible la détection et l'identification de très petites quantités de composés pouvant jusqu'ici être passés inaperçus.

L'appareil utilisé est un spectromètre Atlas type CH 4, permettant d'enregistrer des masses s'étendant de 2 à 500, en utilisant un champ magnétique variable et un collecteur à sensibilité réglable.

La présente Note est consacrée aux travaux effectués avec *Clostridium septicum T*, souche de la collection du Service des Anaérobies de l'Institut Pasteur de Paris. Nous avons vérifié le pouvoir toxinogène de cette souche par inoculation sous-cutanée de 0,3 cm^3 d'un filtrat de culture de 48 h en milieu VF à des cobayes qui sont morts en moins de 24 h.

Cette souche entretenue en bouillon VF, sous vide, a été cultivée en milieu au thioglycolate de composition suivante :

Peptone bactériologique : Trypticase (B. D. Mérieux).....		15 g
Extrait hydrosoluble de levure (B. D. Mérieux)..........		5 »
Chlorure de sodium..................................		2,5 »
Gélose : Bacto-Agar (Difco)...........................		0,75 »
Eau distillée...................................	q. s. p.	1 000 cm^3

Après dissolution des ingrédients, on ajuste le pH aux environs de 7,2-7,3 et l'on autoclave à 120°C. A la sortie de l'autoclave on ajoute :

Glucose	5 g
Thioglycolate de sodium	0,50 g

On agite et l'on stérilise 30 mn à 110°C.

Les milieux utilisés pour tous les essais ont été fabriqués avec les mêmes lots de produits.

Nous avons constaté les faits suivants :

1° Quel que soit l'appareillage utilisé, CO_2, H_2 et N_2 ont toujours été identifiés et dosés à l'exclusion de tout autre composé notamment H_2S.

2° Lorsque nous avons utilisé le dispositif II (cloche), la concentration des différents constituants a varié en fonction du temps, se traduisant par un enrichissement progressif en CO_2. En fait ce phénomène était lié à la solubilité notable de ce gaz dans le milieu aqueux, ce qui retardait d'autant son dégagement à l'état libre.

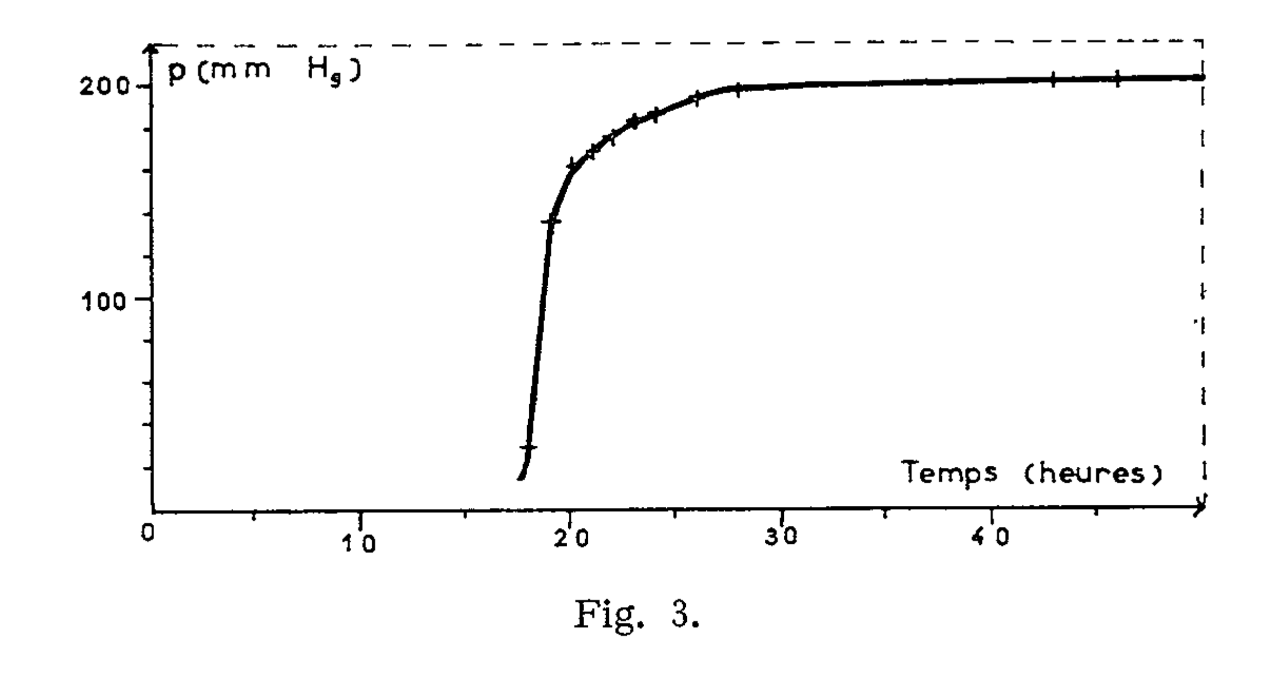


Fig. 3.

3° Par contre, cette importante cause d'erreur dans l'évaluation des teneurs respectives de CO_2 et H_2 s'est trouvée éliminée dans les cultures pratiquées dans le dispositif I (Erlenmeyer).

Les moyennes (en pourcentage) des résultats obtenus, entre le début et la fin des dégagements gazeux étaient les suivantes :

CO_2	45,6 à 44,8
H_2	51,3 à 52,9
N_2	3 à 2,3

L'azote trouvé, selon toute vraissemblance, semble être dissous dans le milieu.

Le volume total de gaz obtenu à partir de 50 cm³ de milieu s'est révélé pratiquement constant : 91 cm³.

Le dégagement gazeux en fonction du temps (en heures) est représenté par la courbe ci-dessus où les ordonnées correspondent aux pressions partielles en millimètre de mercure.

Ce dégagement commençait à être sensible à partir de la dix-huitième heure et prenait fin au bout de 40 h.

Les cultures conservées pendant deux mois à l'étuve n'ont, par la suite, donné lieu à aucun dégagement gazeux.

4° La production des gaz nous est apparue comme étant liée à la présence du glucose dans le milieu. Son dosage par la méthode d'Hoffman, avant et après culture, a montré que le glucose introduit était pratiquement consommé (substances réductrices évaluées en glucose : 6,40 g °/oo avant; 1,60 g °/oo après; soit 96 % des 5 g °/oo de glucose ajouté au milieu).

Parallèlement nous avons constaté que le pH du milieu a varié de 7,2-7,3 à 5,8-5,2.

Des cultures, effectuées en milieu non glucosé, n'ont permis d'extraire au bout d'un mois de séjour à l'étuve qu'une quantité minime de gaz, 4,20 cm^3 contenant : H_2, 81,3 %; N_2, 13,3 % et CO_2, 5,4 % pour 50 cm^3 de milieu de culture.

En conclusion, *Clostridium septicum* produit un abondant dégagement gazeux (milieu au thioglycolate) comportant essentiellement CO_2, H_2 et N_2, à l'exclusion de tout autre composé décelable avec un spectromètre de masse de grande sensibilité. La composition de ce dégagement gazeux est constante au cours de la culture.

(1) H. J. Brown, *J. Bact.*, 10, 1925, p. 513.
(2) M. C. Kahn, *J. Bact.*, 10, 1925, p. 439.
(3) J. Laigret, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 359.
(4) A.-R. Prévot, M. Raynaud et M. Digeon, *C. R. Soc. Biol.*, 140, 1946, p. 235.
(5) A.-R. Prévot et J. Laplanche, *Ann. Inst. Pasteur*, 73, 1947, p. 836.
(6) A.-R. Prévot, *Traité de systématique bactérienne*, Dunod, Paris, 1961.
(7) M. Weinberg et P. Seguin, *La gangrène gazeuse*, Masson, Paris, 1918.
(8) M. Weinberg, R. Nativelle et A.-R. Prévot, *Les microbes anaérobies*, Masson, Paris, 1937.
(9) C. G. L. Wolf et J. E. G. Harris, *J. Path. Bact.*, 21, 1917, p. 386.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.,*
Laboratoire de Microbiologie de la Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e
et *Laboratoire de la Pharmacie de l'Hôpital Bichat,*
170, boulevard Ney, Paris, 18e.)

MICROBIOLOGIE. — *Croissance et sporulation de* Bacillus megaterium *en culture continue.* Note de M. **Jean-Paul Aubert**, Mlle **Jacqueline Millet** et M. **Pierre Schaeffer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En culture continue, une souche sporogène exigeant l'adénine de *Bacillus megaterium* sporule en masse lorsque la source de carbone ou d'azote limite la vitesse de croissance; elle pousse à taux réduit sans sporuler lorsque l'adénine est l'aliment limitant. Ces résultats s'accordent avec l'hypothèse de la répression de la sporulation par des métabolites azotés.

L'étude des bacilles (*B. megaterium* MA, *B. subtilis*, Marburg), capables de croissance en milieu dépourvu d'azote organique, a montré que ces bactéries, pendant la croissance exponentielle, sporulent à un taux constant dont la valeur dépend de la composition du milieu de culture, en particulier de la nature de la source de carbone et de la source d'azote [(1), (2)].

L'hypothèse explicative proposée (2) est que la probabilité pour une bactérie en croissance de s'engager dans le processus de sporulation est déterminée par la concentration intracellulaire d'un ou de plusieurs métabolites azotés répresseurs d'une ou de plusieurs enzymes impliquées dans l'étape initiale de la sporulation.

L'étude du comportement d'une culture poussant en bactogène à taux de croissance réduit est une manière de vérifier la justesse de cette hypothèse. En effet :

1° si la réduction du taux de croissance est la conséquence de la diminution de la concentration de la source de carbone ou de la source d'azote disponible, on peut prévoir que l'abaissement de la concentration en métabolites répresseurs déterminera le déclenchement de la sporulation;

2° si la réduction du taux de croissance est au contraire la conséquence de la diminution de la concentration d'un facteur spécifique exogène requis pour la croissance mais non pour la sporulation, on peut prévoir que les bactéries restant toujours entièrement réprimées, continueront à pousser au taux de croissance réduit sans sporuler.

Les effets de la réduction du taux de croissance dans un bactogène, par diminution de la concentration de la source de carbone, ont déjà été étudiés chez *B. megaterium* (1). Le maintien de la croissance à taux réduit est impossible avec une souche sporogène qui, dans ces conditions, sporule en masse. Ce maintien est parfaitement possible avec un mutant asporogène bloqué précocement dans le processus de sporulation.

Nous présentons ici des expériences du même type faites avec un mutant Adé⁻ (exigeant l'adénine pour la croissance) de la souche sporogène *B. megaterium* MA. On peut ainsi étudier les effets de la réduction du taux de croissance lorsque le facteur limitant est la source de carbone, la source d'azote ou l'adénine. Chez cette souche, l'adénine est un facteur

indispensable à la croissance mais non à la sporulation : des bactéries en croissance sporulent quantitativement après lavage et transfert dans le milieu minimal dépourvu de glucose, que ce milieu contienne ou non de l'adénine.

Méthodes. — La composition du milieu minéral a été décrite ailleurs [3]. Toutes les précultures ont été faites dans ce milieu additionné de 1 g/l de glucose et de 2 g/l d'extrait de levure « Difco ». Les bactéries, en phase exponentielle de croissance, sont centrifugées lorsque la densité optique atteint les 3/4 de sa valeur maximale; elles sont lavées avec le milieu minimal dans lequel l'expérience sera poursuivie, puis remises en suspension dans ce milieu. Les concentrations en glucose, azote ammoniacal et adénine (tableau I) ont été choisies de façon que la concentration microbienne ne dépasse dans aucun cas $1{,}5.10^8$ cellules/ml et qu'il y ait toujours un grand excès des deux facteurs qui ne doivent pas être limitants.

TABLEAU I.

Concentration en glucose, azote ammoniacal et adénine dans chacun des trois types d'expérience.

	Concentration.		
Facteur limitant.	Glucose (g/l).	Azote ammoniacal (g/l).	Adénine (g/l).
Glucose	1	0,45	0,01
Azote ammoniacal	2	0,01	0,01
Adénine	2	0,45	0,002

La concentration cellulaire initiale dans chaque milieu est de l'ordre de 2.10^7 cellules/ml; après une génération le débit correspondant au taux de croissance réduit est établi. Des prélèvements permettent de faire des examens microscopiques, des mesures de densité optique et des numérations de spores thermorésistantes.

Résultats. — Dans le milieu minimal où le glucose est le facteur limitant, le taux de croissance à 30°, en culture discontinue, est de 0,7 division/h; les spores thermorésistantes apparaissent 6 à 7 h après l'arrêt de la croissance.

TABLEAU II.

Évolution de la densité optique et de la teneur en spores d'une culture continue d'une souche sporogène Adé⁻ *de* B. megaterium, *à laquelle est imposée un taux de croissance réduit* (0,25 division/h).

	Temps des mesures.			
	t_0 + 6,5 h.		t_0 + 24 h.	
Facteur limitant.	N.	S.	N.	S.
Glucose	80	20	25	90
Azote ammoniacal	80	50	11	90
Adénine	100	0,7	35	1,5

t_0, temps auquel la densité optique atteint son maximum; N, densité optique exprimée en pour-cent de la densité à t_0; S, fraction sporulée de la population, exprimée en pour-cent de la population totale au moment du prélèvement.

Dans les expériences rapportées ici (tableau II), le débit du bactogène a été réglé de façon que le taux de croissance à l'équilibre soit de 0,25 division/h. Lorsque le glucose ou l'azote est l'aliment limitant on n'observe pas d'équilibre, la densité optique passe par un maximum puis diminue à une vitesse de l'ordre de grandeur de celle imposée par le débit. Il y a donc arrêt de la croissance; d'autre part les spores thermo-résistantes commencent à apparaître 6 h après que la densité optique ait passé par le maximum.

Lorsque l'adénine est le facteur limitant, on peut maintenir pendant quelques heures la densité optique à sa valeur d'équilibre, par la suite elle tend également à diminuer mais on n'observe jamais de formation massive de spores.

Si l'expérience est poursuivie pendant plus de 24 h, des difficultés surgissent par suite de la sélection de mutants asporogènes ou réverses pour le caractère adénine.

Conclusion. — Le déclenchement de la sporulation dans une culture de *B. megaterium* poussant à un taux de croissance réduit, dépend de la nature du facteur limitant. La sporulation est déclenchée lorsque le facteur limitant est la source de carbone ou d'azote, elle ne l'est pas lorsque c'est un facteur de croissance spécifique (adénine). Ces résultats sont conformes à l'hypothèse d'après laquelle la répression de la sporulation pendant la croissance serait réglée par la concentration intracellulaire en un ou plusieurs catabolites azotés (2).

(1) J.-P. Aubert, J. Millet et C. Castoriadis-May, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1731.

(2) P. Schaeffer, J. Millet et J.-P. Aubert, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (sous presse).

(3) J.-P. Aubert, J. Millet, E. Pineau et G. Milhaud, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 529.

(*Laboratoire des Isotopes et Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur*, 28, *rue du Docteur-Roux, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Relations immunologiques entre les agents du trachome, de la conjonctivite à inclusions et de la lymphogranulomatose vénérienne (maladie de Nicolas-Favre).* Note de M. **Georges H. Werner**, présentée par M. Étienne Wolff.

Au moyen d'une technique originale de détermination de la sensibilité des souris à l'infection par les agents du trachome, de la conjonctivite à inclusions et de la lymphogranulomatose vénérienne (chute de poids après inoculation intracérébrale), une immunité croisée a pu être démontrée chez cet animal entre deux souches de trachome, une souche de conjonctivite à inclusions et une souche de lymphogranulomatose vénérienne. Il n'existe pas, en revanche, d'immunité croisée entre ces souches et une souche d'agent de la psittacose.

Certaines souches des agents du trachome et de la conjonctivite à inclusions (principalement celles qui, après inoculation dans le sac vitellin, tuent rapidement l'embryon de poulet et sont capables de se multiplier dans divers types de cultures cellulaires) tuent la souris inoculée par la voie intracérébrale avec de faibles dilutions de leurs cultures *in ovo* ([1]). On sait d'autre part que l'agent étiologique de la lymphogranulomatose vénérienne (maladie de Nicolas-Favre) peut être cultivé dans le cerveau de la souris ([2]).

Nous avons constaté que, lorsque des dilutions élevées (de 10^{-2} à 10^{-8}) de suspensions des souches de trachome et de conjonctivite à inclusions mentionnées ci-dessus ou de la souche JH de lymphogranulomatose vénérienne (toutes cultivées *in ovo*) sont inoculées par la voie intracérébrale à des souris adultes Swiss (« specific pathogen-free »), les animaux ne meurent pas, mais subissent une chute de poids marquée, qui atteint son maximum 4 à 6 jours après l'inoculation : une souris pesant 20 g au moment de l'inoculation perd, dans ce délai, 5 à 8 g de son poids corporel et ne retrouve son poids d'origine que 10 à 12 jours après l'inoculation. En se basant sur la présence ou l'absence de chute de poids des souris, des titrages d'infectivité peuvent être effectués avec des suspensions cultivées *in ovo* de ces agents, dont les résultats sont pratiquement identiques à ceux des titrages effectués par inoculation de ces suspensions dans le sac vitellin de l'œuf de poule embryonné. Nous avons constaté ce fait de manière régulière avec les souches TRIC/China/Peking-2/OT et TRIC/SAI/HAR-2/OT d'agent du trachome, la souche TRIC/GB/MRC-1/G d'agent de la conjonctivite à inclusions, désignées ici selon la nomenclature internationale ([3]), et la souche JH d'agent de la lymphogranulomatose vénérienne. En revanche, les souches TRIC/WAG/MRC-1/OT et TRIC/1/Sardegna-2/OT (qui tuent lentement l'embryon de poulet et ne se multiplient pas en cultures de cellules) ne provoquent aucune chute de poids chez la souris inoculée par la voie intracérébrale.

Les souris inoculées par la voie intracérébrale avec les souches provoquant une chute de poids sont complètement résistantes (c'est-à-dire ne manifestent plus aucune chute de poids) lorsqu'on les réinfecte par la même voie 14 jours plus tard avec l'une ou l'autre de ces souches. Cette résistance peut être partiellement expliquée par un phénomène d'interférence, car des taux faibles des agents infectieux primitivement inoculés sont encore décelables après ce délai dans le cerveau de la souris. Néanmoins, s'il y a interférence, celle-ci ne s'exerce pas vis-à-vis de l'agent de la *psittacose* ([4]) qui, comme les agents du trachome, de la conjonctivite à inclusions et de la lymphogranulomatose vénérienne, appartient au groupe *Bedsonia*.

D'autre part, l'inoculation intraveineuse aux souris de suspensions de cultures *in ovo* de ces souches de trachome, de conjonctivite à inclusions et de lymphogranulomatose vénérienne ne provoque aucune altération de leur courbe de gain pondéral et les agents infectieux inoculés par cette voie ne peuvent pas être mis en évidence dans le cerveau 14 jours après l'inoculation intraveineuse de suspensions même non diluées. Cette inoculation intraveineuse ne cause d'ailleurs que rarement et irrégulièrement un effet léthal de nature toxique, contrairement à ce qui a été observé par d'autres auteurs [([5]), ([6])].

Nous avons constaté que les souris inoculées par la voie intraveineuse avec les souches TRIC/China/Peking-2/OT, TRIC/SAI/HAR-2/OT de trachome et TRIC/GB/MRC-1/G de conjonctivite à inclusions ne manifestaient pratiquement aucune chute de poids lorsqu'elles étaient réinfectées 14 jours plus tard par la voie intracérébrale avec l'une ou l'autre de ces trois souches, ce qui prouve une *résistance croisée* totale à cette réinfection. En revanche, les souris inoculées par la voie intraveineuse avec une suspension de sacs vitellins d'œufs embryonnés non infectés manifestent la chute de poids habituelle lorsqu'elles sont infectées par la voie intracérébrale avec l'une ou l'autre de ces souches. D'autre part, les souris inoculées par la voie intraveineuse avec l'une ou l'autre des deux souches d'agent du trachome ou la souche d'agent de conjonctivite à inclusions manifestent une chute de poids identique à celle de souris témoins lors de leur infection intracérébrale avec une culture *in ovo* d'une souche d'agent de la psittacose. Nos résultats démontrent donc qu'il existe une parenté immunologique étroite entre les souches TRIC/China/Peking-2/OT, TRIC/SAI/HAR-2/OT de trachome et la souche TRIC/GB/MRC-1/G de conjonctivite à inclusions. Nous avons d'ailleurs constaté que le sérum de lapins immunisés contre la première souche neutralisait de façon significative la formation d'inclusions en cultures de cellules HeLa par les deux autres souches.

En outre, des souris inoculées par la voie intraveineuse avec une culture *in ovo* de la souche JH de lymphogranulomatose vénérienne résistent complètement à l'infection intracérébrale, 14 jours plus tard, avec la souche TRIC/China/Peking-2/OT d'agent du trachome. Inversement, les souris ino-

culées par la voie intraveineuse avec les souches TRIC/China/Peking-2/OT, TRIC/SAI/HAR-2/OT (trachome) ou TRIC/GB/MRC-1/G (conjonctivite à inclusions) résistent à l'infection intracérébrale, 14 jours plus tard, avec la souche JH de lymphogranulomatose vénérienne. Le tableau ci-après résume nos observations.

		Chute de poids (exprimée en grammes, moyenne d'au moins 10 souris) après réinfection *intracérébrale* avec				
Immunisation avec	Voie.	TRIC/China-Peking-2/OT.	TRIC/SAI HAR-2/OT.	TRIC/GB MRC-1/G.	LGV/JH.	Psittacose.
Suspension de sacs vitellins non infectés (SVT)	i. v.	6,7	6,6	6,9	7,6	4,6
TRIC/China/Peking-2/OT	i. v.	0,0	0,0	0,4	2,1	4,5
TRIC/SAI/HAR-2/OT	i. v.	0,0	0,0	1,6	0,2	4,5
TRIC/GB/MRC-1/G	i. v.	0,2	1,6	1,0	0,6	4,5
Lymphogranulomatose vénérienne (LVG) souche JH	i. v.	0,2	–	–	–	–
SVT	i. c.	6,7	6,3	6,8	7,5	4,4
TRIC/China/Peking-2/OT	i. c.	0,0	0,0	0,0	–	4,0
TRIC/SAI/HAR-2/OT	i. c.	0,0	0,0	0,0	–	–
TRIC/GB/MRC-1/GI	i. c.	0,0	0,0	0,0	–	–
LGV souche JH	i. c.	0,0	0,0	0,0	0,0	–

Il semble donc qu'il existe une parenté immunologique étroite (se manifestant dans nos expériences par une immunité croisée totale) entre certaines souches de trachome, de conjonctivite à inclusions et de lymphogranulomatose vénérienne. Ce fait est à rapprocher de la démonstration récente ([7]), au moyen d'une technique d'immunofluorescence, de la présence d'antigènes communs à des souches d'agents du trachome, de la conjonctivite à inclusions et de la lymphogranulomatose vénérienne, ces antigènes n'étant pas décelables dans une souche de psittacose.

Il convient d'insister sur le fait que la mise en évidence chez la Souris d'une immunité croisée entre les agents du trachome, de la conjonctivite à inclusions et de la lymphogranulomatose vénérienne requiert l'immunisation des animaux par la voie intraveineuse avec des suspensions relativement peu diluées d'agents d'infectivité intacte. Des dilutions élevées de ces agents, ou des suspensions concentrées de ces mêmes agents inactivés par la β-propiolactone ou par irradiation ultraviolette, ou encore l'immunisation par la voie intrapéritonéale ou sous-cutanée, de même que l'immunisation intraveineuse ou intracérébrale avec des souches d'agent du trachome non virulentes pour la souris, ne confèrent pas une résistance analogue à la réinfection intracérébrale avec les souches virulentes, tout en modifiant cependant la réaction des souris à cette réinfection ([8]).

Le mécanisme de l'immunité croisée, démontrée par nos expériences, entre certaines souches d'agents du trachome, de la conjonctivite à inclusions et de la lymphogranulomatose vénérienne, demande à être

élucidé. Les faits décrits dans cette Note prouvent néanmoins qu'au sein du groupe *Bedsonia* il existe entre ces trois agents des affinités immunologiques étroites qu'on ne constate pas entre ces agents et celui de la psittacose. La possibilité que les syndromes cliniques du trachome et de la conjonctivite à inclusions soient causés par divers types d'agents du groupe *Bedsonia*, les uns immunologiquement voisins, les autres distincts de la lymphogranulomatose·vénérienne, ne peut d'ailleurs pas être exclue.

Mme Geneviève Colson nous a apporté sa collaboration technique.

(1) E. W. Hurst et P. Reeve, *Nature* (Londres), 186, 1960, p. 336.

(2) C. Levaditi, P. Ravaut, P. Lépine et R. Schoen, *Ann. Inst. Pasteur*, 48, 1932, p. 27.

(3) J. H. S. Gear, F. B. Gordon, B. R. Jones et S. D. Bell Jr., *Nature* (Londres), 197, 1963, p. 26.

(4) Souche fournie en 1956 par le Docteur E. W. Hurst.

(5) S. D. Bell Jr., J. C. Snyder et E. S. Murray, *Science*, 130, 1959, p. 626.

(6) I. C. Chang, S. P. Wang et J. T. Grayston, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 98, 1962, p. 347.

(7) E. Katzenelson et H. Bernkopf, *J. Immunol.*, 94, 1965, p. 467.

(8) Ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*Laboratoires de Recherches,*
Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc,
9, *quai Jules-Guesde, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Suppression de la diarrhée provoquée chez le Rat par une dose mortelle de rayons X.* Note de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomécourt**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le sérum d'un lapin qui a subi deux irradiations successives sur la région intestinale empêche l'apparition de la diarrhée chez un rat qui a reçu 1000 r *in toto*. Le traitement est efficace pour 39 % des animaux.

La radio-diarrhée du rat peut être traitée par le sérum purifié d'un lapin qui a subi deux irradiations successives sur l'intestin. Voici l'origine et le mode de préparation de ce sérum.

1. Il faut d'abord rappeler qu'une radiolésion cutanée entraîne des échanges très actifs — intéressant notamment les composés du désoxyribose — entre la lésion et la peau normale. Si la radiolésion est répétée sur un endroit différent de la peau, le sérum devient curatif pour un autre rat qui vient de subir une irradiation cutanée (1); il en est de même pour les brûlures et le sérum d'un rat préparé par deux brûlures successives permet le traitement des thermolésions d'un rat neuf. L'expérience montre en même temps que le sérum d'un lapin préparé par deux brûlures successives est efficace pour le rat, ce qui permet de disposer d'une quantité plus abondante de sérum et de le purifier. Dans les exemples précédents, la lésion locale partage le tissu en deux zones qui présentent des activités très différentes, la zone lésée qui libère des produits spécifiques de lyse et la zone constituée par la peau normale qui synthétise les facteurs nécessaires à la restauration. Il apparaît ici un nouveau mode d'immunité, proprement tissulaire (2), qui intervient pour la restauration des lésions moléculaires. Cette immunité pourrait intervenir dans le traitement des radiolésions intestinales du Rat.

2. L'administration *in toto* de 1000 r entraîne, chez le Rat, une chute de poids de 20 à 35 % et la mort après 3 à 6 jours. Sur l'épithélium intestinal — particulièrement radiosensible —, l'irradiation manifeste ses premiers effets par une diarrhée qui apparaît après 30 à 40 h. Il s'agit ici d'un phénomène constant et inéluctable. Par conséquent, si un traitement est capable de supprimer cette diarrhée, on sera en droit de conclure qu'il a entraîné, pour l'épithélium intestinal, un certain degré de réparation. D'autre part, ce traitement doit évidemment exercer une action très rapide, au cours des quelques heures qui séparent la fin de l'irradiation et le début des symptômes intestinaux.

Le lapin sert à préparer le sérum. L'expérience comporte : 1° des lapins témoins qui ne reçoivent aucun traitement; 2° des lapins qui subissent deux irradiations successives (l'une de 250 r, l'autre de 50 r) sur des régions éloignées de l'intestin; 3° des lapins irradiés successivement sur deux champs

rectangulaires de 5 mm de largeur, intéressant les parties supérieure et inférieure de l'intestin. Le sang est prélevé le 4e jour après la dernière irradiation; le sérum est purifié par précipitation par le sulfate d'ammonium à demi saturation et par dialyse prolongée à basse température.

Des lots de quatre rats blancs, mâles, du poids moyen de 180 g, reçoivent d'abord 1000 r *in toto* (appareil du type Véga, 225 kV, 12 mA, filtration par 0,3 mm de cuivre et 2 mm d'aluminium, distance anticathode-peau = λ 47 cm, durée de l'irradiation = 13 mn) et, immédiatement après la fin de l'irradiation, l'injection intramusculaire de 2 ml du sérum purifié. Le tableau reproduit les résultats de l'expérience.

N° du groupe.	Région irradiée chez le lapin-donneur de sérum.	Effet du sérum sur le rat irradié : suppression de la diarrhée (%).
I.............	Lapin normal, non irradié	0
II............	Région cervicale	0
III...........	Membres antérieurs	0
IV............	Peau (*)	0
V.............	Testicules	0
VI............	Région mammaire (lapine pleine)	0
VII...........	Région intestinale (24 animaux)	39

(*) Contacthérapie : deux champs de 25 mm de diamètre avec 3 500 et 2 000 r.

Bien que l'effet du sérum reste limité à 39 %, l'ensemble des résultats montre l'intervention d'une immunité tissulaire. Elle est en même temps spécifique, puisque la disparition de la diarrhée est obtenue seulement, quand les irradiations du lapin ont intéressé l'intestin.

Bien que l'expérience ne cherche pas à obtenir ici la survie de l'animal mais seulement un effet déterminé sur l'intestin, il est à noter que les animaux du groupe VII ont présenté une légère augmentation de la survie (9 jours en moyenne, au lieu de 6 jours au maximum chez les témoins); l'un de ces animaux a même survécu définitivement.

3. Quant au mode d'action de ce traitement, il est bien établi : 1° que les rayons X font apparaître des radicaux libres-OH : par conséquent, les lésions moléculaires sont du type d'une radio-oxydation; 2° que, dans l'état actuel de l'expérimentation, aucun réducteur chimique n'est capable d'agir sur ces lésions : il s'agit donc d'altérations qui intéressent la structure, par exemple la rupture d'un pont hydrogène ou disulfure, ce qui entraîne la dislocation de la molécule; 3° que les radiolésions évoluent et s'aggravent progressivement avec le temps, ce que démontre l'observation de la mort « différée ». Il serait alors possible que, dans une première étape, les fragments moléculaires ne soient pas encore dispersés, ce qui constituerait des conditions favorables pour l'intervention des facteurs de restauration.

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 104, 1963, p. 611 et 109, 1965, p. 119.
(2) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5899.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie physique.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 SEPTEMBRE 1965.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE ROY.

CORRESPONDANCE.

M. **MARSTON MORSE**, élu Associé étranger, adresse ses remerciements à l'Académie.

L'Académie est informée de la Cérémonie organisée à l'occasion du 200e anniversaire de la Fondation de la **RUTGERS UNIVERSITY**, qui aura lieu à New Brunswick, New Jersey, le jeudi 22 septembre 1966.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **ROBERT COURRIER** : *Endocrinologia glandelor salivare*, par MM. A. BABES et I. PETREA, *Elemente de Microscopie electronica*, par MM. I. PETREA et B. LITVAC, ainsi qu'une série de tirages à part de M. I. PETREA.

M. **MAURICE ROY** offre en hommage à l'Académie un de ses Ouvrages intitulé : *Mécanique*-1. *Corps rigides.*

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Faculté des sciences de l'Université de Paris : *Thèses* : 1re thèse : *Contribution à l'étude du genre* Treponema (Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus*) (1); 2e thèse : Propositions données par la Faculté : *Les acides teichoïques*, par JACQUES PILLOT.

2° Travaux et Recherches mathématiques : *Catégories et structures*, par CHARLES EHRESMANN.

(1) t. 261, 1965, p. 587-590, séance du 12 juillet 1965, groupe 13.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le Président annonce le décès :

1° de Sir **John Russell**, Associé étranger, survenu à Goring on Thames, le 12 juillet 1965;

2° de M. **Hermann Staudinger**, Correspondant pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie, le 8 septembre.

Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

M. **André Prevot** lira, en l'une des prochaines séances, l'allocution nécrologique d'usage sur Sir *John Russell*. M. **Georges Champetier** déposera celle sur M. *Hermann Staudinger*.

DÉSIGNATIONS.

M. **Pierre Grassé** est désigné pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu le 10 octobre 1965, à Saint-Léons (Aveyron), à l'occasion du 50e anniversaire de la mort de *Jean-Henri Fabre*, Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur une question concernant certains sous-monoïdes libres.* Note (*) de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Paul Montel.

On répond à une question posée par Golomb et Gordon (2), p. 370.

Soient X^* le monoïde libre engendré par un ensemble fixe fini $X \neq \emptyset$ et $X_1^* = X^* \setminus \{f^{2+n} : f \in XX^* ; n \in N\}$. Pour tout $A \subset X^*$, on note A^* le sous-monoïde engendré par A et si $f \in X^*$ on pose $\rho_A f = \{aa' : a, a' \in A^* ; f = a'a\}$. On considère les conditions suivantes sur A où $p < 0 < p'$ [*cf.* (1) et (2)] :

$U_s(p, p')$. *Si les* $f_j \in XX^*$ $(p < j < j+1 < p')$ *sont tels que* $f_j f_{j+1} \in A^*$ *identiquement, alors* $f_0 \in A^*$.

U'_s. *Pour tout* $f \in X^*$, $\rho_X f \cap A^* = \rho_A f$.

U''_s. *Pour tout* $f \in X^* \setminus A^*$, $\{f\}^* \cap A^* \cap XX^* = \emptyset$.

Si $\overline{p} \leq p$ et $p' \leq \overline{p}'$ on a $U_s(p, p') \Rightarrow U_s(\overline{p}, \overline{p}') \Rightarrow U'_s$ & U''_s. Si $\alpha_A = (\alpha_{n+1})_{n \in N}$, où $\alpha_{n+1} = \mathrm{Card}(A \cap X^{n+1})$, U'_s & U''_s impliquent $\alpha_n \leq P_n(\alpha_A)$, où, d'après (2), $nP_n(\alpha_A)$ est la fonction des $n-1$ premiers termes de α_A exprimant à l'aide de la formule de Moreau [(3) p. 501-503] le nombre des $f \in X_1^* \cap X^n$ tels que $\rho_X f \cap A^2 A^* = \emptyset$. La propriété suivante répond à une question de (2). La même construction, inspirée de Širšov (4) et Lazard (5), donne aussi les codes de W. L. Eastman cités dans (2).

Propriété. — *Soient* $\alpha' = (\alpha'_{n+1})_{n \in N}$ *une suite d'entiers telle que* $0 \leq \alpha'_n \leq P_n(\alpha')$ *identiquement et* $q = \sum_{n>0} (P_n(\alpha') - \alpha'_n)$. *Il existe un* $A \subset X^*$ *satisfaisant* $\alpha_A = \alpha'$ *et* $U_s(-q, 1)$ (*et, par conséquent,* $AXX^* \cap A) = \emptyset$.

Vérification. — Étant donnée une suite $(\varepsilon_i, B_i)_{i \in N}$ $(\varepsilon_i = \pm 1,\ B_i \subset X^*)$ on pose $A_0 = X$ et, inductivement,

$$A_{i+1} = (A_i \cap B_i)^* . (A_i \setminus B_i) \qquad \text{ou} \qquad = (A_i \setminus B_i) . (A_i \cap B_i)^*$$

selon que $\varepsilon_i = -1$ ou $+1$. Les A_i^* forment une suite non croissante, et en posant $A = \lim_{i \to \infty} \bigcap_{i' < i} A_{i'}$, on a $A^* = \lim_{i \to \infty} A_i^*$.

Considérons les énoncés suivants où, sans perte de généralité, on supposera $\varepsilon_0 = -1$ et $\emptyset \neq B_i = B_i \cap A_i \neq A_i$ $(0 \leq i < k)$.

I. A_k *satisfait* $U_s(p_k, p'_k)$, où $-p_k + p'_k = k + 2$ et $p_k + p'_k = \sum_{i<k} \varepsilon_i$.

II. *Pour tout* $f \in XX^*$, *un et un seul des sous-monoïdes* $B_0^*, B_1^*, \ldots, B_{k-1}^*, A_k^*$ *a une intersection non vide avec* $\rho_X f$.

III. $A_k^{p'_k-1} X^* \cap X^* A_k^{-p_k-1} \subset A_k^*$.

Les énoncés sont triviaux pour $j = 0, 1$ car $ff' \in A_1 A_1^* \Rightarrow f' \in A_1 A_1^*$. Donc A_1 satisfait U'_s & U''_s et l'on peut trouver un ensemble $\overline{X}$, des sous-ensembles $\overline{B}_i$, $\overline{A}_i \subset \overline{X}^*$ et un monomorphisme $\psi : \overline{X}^* \to X^*$ tels que $\psi \overline{B}_i = B_{i+1}$; $\psi \overline{A}_i = A_{i+1}$ identiquement.

Supposons I, II et III établis pour $k < i \geq 2$ et soit $k = i$.

Pour I. Pour $p_i + 1 < j < j + 1 < p'_i$, on a $f_j \in A_1^*$ et il existe donc des $\bar{f}_j \in \overline{X}^*$ tels que $\psi \bar{f}_j = f_j$ et $\bar{f}_j \bar{f}_{j+1} \in \overline{A}_{i-1}$. L'hypothèse d'induction donne $\bar{f}_0 \in \overline{A}_{i-1}^*$ ce qui établit $f_0 = \psi \bar{f}_0 \in A_i^*$.

Pour II. Comme $A_1 A_1^* \subset X^* \setminus B_0^*$, ou bien $\rho_X f \cap B_0^* \neq \emptyset$ et

$$\rho_X f \cap A_i^* \subset \rho_X f \cap A_i^* = \emptyset, \qquad \text{ou bien} \quad g \in \rho_X f \cap A_1^* \neq \emptyset.$$

Dans ce dernier cas $g = \psi \bar{g}$, où $\bar{g} \in \overline{X}^*$ et l'énoncé résulte de l'hypothèse d'induction.

Pour III. Soit $g = af = f'a'$, où $a \in A_i^{p'_i-1}$, $f \in X^*$, $f' \in X^* A_i$, $a' \in A_i^{-p_i^{-2}}$. Comme f, $f' \in A_1^*$, on a $g = \psi \bar{g}$ où $\bar{g} = \bar{a} \bar{f} = \bar{f}' \bar{a}'$ avec $\bar{a} \in \overline{A}_{i-1}^{p'_i-1}$, $\bar{f}$, $\bar{f}' \in \overline{X}^*$ et $\bar{a} \in \overline{A}_{i-1}^{p_i^{-2}}$. Donc $\bar{g} \in \overline{A}_{i-1}^*$, d'après l'hypothèse d'induction, et $g = \psi \bar{g} \in A_i^*$.

Supposons maintenant que les mots $b_0, b_1, \ldots, b_{m-1} \in XX^* \setminus X^k X^*$ soient tels qu'en posant $B_i = \{ b_i \}$ $(0 \leq i < m)$ on ait $\alpha'_n = \mathrm{Card}(A_m \cap X^n)$ pour $n \leq k$. Si $f \in X^{k+1}$ et $g \in \rho_X f \cap B_i^* \neq \emptyset$ $(0 \leq i < m)$, on a $g = b_i^{2+p}$ et donc $f \notin X_1^*$. Donc, d'après II, $f \in X_1^* \cap X^{k+1}$ entraîne $\rho_X f \cap A_m^* \neq \emptyset$ et d'après U'_s, si $\rho_X f \cap A_m^2 A_m^* = \emptyset$, $\rho_X f \cap A_m^*$ se réduit à un élément unique de A_m. Ceci montre que $\mathrm{Card}(A_m \cap X^{k+1}) = P_{k+1}(\alpha')$ et qu'on peut prendre $d = P_{k+1}(\alpha') - \alpha'_{k+1} \geq 0$ éléments distincts $b_m, b_{m+1}, \ldots, b_{m+d-1}$ dans $A_m \cap X^{k+1}$. Posant $B_{m'} = \{ b_{m'} \}$, $(m-1 \leq m' < m+d)$, on a $\mathrm{Card}(A_{m+d-1} \cap X^n) = \alpha'_n$ pour $n \leq k+1$, ce qui établit la propriété par induction sur k et passage à la limite en observant que tous les ε_i peuvent être pris égaux à -1. On notera que si $q < \infty$ on a la relation $1 = \sum_{n>0} (\mathrm{Card}\, X)^{-n} \mathrm{Card}(A \cap X^n)$ qui se vérifie facilement par induction sur les A_i $(i \in \mathbb{N})$ en observant que $A_i^* = A_{i+1}^* . (A_i \cap B_i^*)^*$ ou $(A_i \cap B_i)^* . A_{i+1}^*$ selon le signe de ε_i.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) S. W. Golomb, B. Gordon et L. R. Welch, *Canadian J. Math.*, 10, 1958, p. 202-209.
(2) S. W. Golomb et B. Gordon, *Information and Control*, 8, 1965, p. 355-372.
(3) E. Lucas, *Théorie des Nombres*, Paris, 1891.
(4) A. I. Širšov, *Mat. Sbornik*, 33, (75), 1953, p. 441-452.
(5) M. Lazard, *Istituto Mat. dell'Universita*, Roma, 1960.

(*Institut Blaise Pascal,*
23, *rue du Maroc, Paris.*)

ALGÈBRE. — *Sur l'irréductibilité de certaines représentations de monoïdes.* Note (*) de M. MAURICE NIVAT, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les o, 1 représentations des monoïdes procèdent à la fois des représentations par des matrices de relations et par des matrices à éléments non négatifs. On établit des propriétés de réductibilité servant de base à une étude ultérieure.

Soit I un ensemble fini d'indices. Une partie M de l'ensemble des $I \times I$ matrices à éléments dans **N** sera dite monoïde ([1]) de matrices o, 1 si elle satisfait aux conditions :

(1) $\forall_M m, m' : mm' \in M$;

(2) la matrice unité $e_I \in M$;

(3) $\forall_M m, \forall_I i, j : m_{(i,j)} \in \{0, 1\}$.

Si $I' \subset I$, nous noterons $e_{I'}$ la matrice définie par

$$e_{I'(i,j)} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \in I'; \\ 0 & \text{dans les autres cas,} \end{cases}$$

$e_\emptyset = \mathbf{0}$, est le zéro de M.

La propriété essentielle que nous avons en vue s'énonce :

PROPRIÉTÉ 1. — *Si* M *est un monoïde de* $I \times I$ *matrices* o, 1, *les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

C_1 $\exists\, i, j \in I, \forall_M m, m_{(ij)} = 0$;

C_2 $\exists\, I' \subset I$, $I' \neq \emptyset$ *tel que pour tout* $m \in M$,

$$e_\emptyset = e_{I'} m e_{I \setminus I'}.$$

Il est clair que $C_2 \Rightarrow C_1$.

Montrons la réciproque.

Supposons qu'il existe $i_0, j_0 \in I$ tels que pour tout $m \in M$, $m_{(i_0, j_0)} = 0$. Prenons

$$I' = \{ k \in I \mid \forall_M m : m_{(k, j_0)} = 0 \}.$$

Ainsi $I' \neq \emptyset$ et

$$I \setminus I' = \{ k \in I \mid \exists_M m ; m_{(k, j_0)} \neq 0 \}.$$

Utilisons maintenant le fait que M est un monoïde et qu'ainsi

$$\forall_M m, m', \quad \forall_{I'} k,$$

$$mm'_{(k, j_0)} = \sum_{j \in I} m_{(k,j)} m'_{(j, j_0)} = 0.$$

S'il existait $k \in I'$ et $j \in I \setminus I'$ tel que pour un certain m on ait $m_{(k,j)} \neq 0$, comme par définition il existerait alors m' tel que $m'_{(j, j_0)} \neq 0$, on aurait $mm'_{(k, j_0)} \neq 0$, ce qui n'est pas.

D'où : $\forall_{I'} k, \forall_{I \setminus I'} j, \forall_M m : m_{(k,j)} = 0$ et la condition C_2 ne signifie pas autre chose.

Remarques. — 1. Restons dans ces mêmes conditions et définissons

$$I'' = \{ k \in I \mid \forall_M m : m_{(i_0, k)} = 0 \};$$
$$I \setminus I'' = \{ k \in I \mid \exists_M m : m_{(i_0, k)} \neq 0 \}.$$

Le même raisonnement prouve que

$$\forall_{I \setminus I''} k, \quad \forall_{I''} j, \quad \forall_M m : \quad m_{(k,j)} = 0.$$

Or il est clair que $I \setminus I' \cap I \setminus I'' = \emptyset$; généralement, on a $I' \cap I'' = J \neq \emptyset$ (c'est le cas si $i_0 = j_0$). D'où le résultat plus fort : il existe une partition de I, $I = I_1 \cup I_2 \cup I_3$ telle que pour tout $m \in M$, $e_{I_1} m e_{I_2 \cup I_3}$ et $e_{I_1 \cup I_2} m e_{I_3}$ soient toutes deux nulles.

2. Si $I = \{1, \ldots, n\}$ on peut reformuler C_2 de la façon suivante :

C'_2 Il existe une $I \times I$ matrice de permutation p et un entier k, $1 \leq k \leq n$, tels que si $I' = \{1, \ldots, k\}$, $e_{I'} p^{-1} m p e_{I \setminus I'}$ soit la matrice nulle.

DÉFINITION. — Soit X^* le monoïde libre engendré par l'ensemble fini non vide X. Une 0, 1 représentation de X^* est une représentation de X^* dans un monoïde de matrices 0, 1. Soit μ une telle représentation. μ est dite réductible si $\{ \mu f \mid f \in X^* \}$ satisfait C_1 ou C_2, irréductible dans le cas contraire.

Les 0, 1 représentations des monoïdes libres sont à la base de leur étude.

Aussi allons-nous établir une identité remarquable concernant les 0, 1 représentations réductibles qui ramène en quelque sorte leur discussion à celle des 0, 1 représentations irréductibles.

Si μ est une 0, 1 représentation de X^* par des $I \times I$ matrices, posons $\langle \mu_{(i,j)} \rangle = \sum_{f \in X^*} \mu f_{(i,j)} f$, série formelle en les variables non commutatives $x \in X$.

Supposons maintenant que $\exists I' \subset I$ tel que pour tout $f \in X^*$, $e_{I'} \mu f e_{I \setminus I'}$, soit nulle. Il est clair que $f \to e_{I'} \mu e_{I'}$ est aussi une représentation et nous poserons

$$\langle e_{I'} \mu e_{I'(i,j)} \rangle = \sum_{f \in X^*} e_{I'} \mu f e_{I'(i,j)} f.$$

On a alors

PROPRIÉTÉ 2. — *Pour tout* $i \in I \setminus I'$, $j \in I'$:

$$\langle \mu_{(i,j)} \rangle = \sum \{ \langle e_{I \setminus I'} \mu e_{I \setminus I'(i,k)} \rangle x \langle e_{I'} \mu e_{I'(k',j)} \rangle, \ k \in I / I', \ k' \in I', \ k \in \{ x \in X \mid \mu x_{(k,k')} = 1 \} \}.$$

Considérons, en effet, f tel que $\mu f_{(i,j)} \neq 0$ pour $i \in I \setminus I'$, $j \in I'$, i, j donnés. Parmi les factorisations $f = f_1 f_2$, où $\mu f_{1(i,k)} \neq 0$ pour un certain $k \in I \setminus I'$, il en existe une pour laquelle f_1 est de degré maximal. Écrivons alors $f = f_1 x f'_2$, où $x \in X$. On a $\mu x_{(k,k')} \neq 0$ pour un certain $k' \in I'$ et donc $\mu f'_{2(k',j)} \neq 0$. L'identité suit maintenant de la remarque qu'on ne peut avoir

$$f'_2 = f_3 f_4 \quad \text{tels que} \quad \mu f_{3(k',k'')} = \mu f_{4(k'',j)} = 1 \quad \text{pour } k'' \notin I'.$$

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) C'est-à-dire demi-groupe avec élément neutre, *cf.* P. DUBREIL, *Contribution à la théorie des demi-groupes* (*Mem. Acad. Sc. Inst. Fr.*, 63, 1941).

(23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Étude des solutions de systèmes infinis d'équations linéaires sur certains espaces de suites.* Note (*) de M. **Jacques Robert**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit un espace vectoriel localement convexe séparé E. On désigne par Λ la famille des semi-normes définissant la topologie de E. Soit $\mathcal{L}(E)$ l'algèbre des endomorphismes continus de E, munie de la topologie de la convergence bornée. Cette topologie est localement convexe, séparée, et définie par les semi-normes

$$p_{M,\lambda}(A) = \operatorname{Sup}_{X \in M} \lambda[A(X)],$$

où λ parcourt Λ et où M parcourt l'ensemble des parties bornées de E.

L'algèbre $\mathcal{L}(E)$ a une unité qu'on désigne par I.

On a

Lemme 1.1. — *Dans l'algèbre* $\mathcal{L}(E)$, *la multiplication :* $(A, B) \to AB$ *est une application de* $\mathcal{L}(E) \times \mathcal{L}(E)$ *dans* $\mathcal{L}(E)$ *continue par rapport à chacun des arguments.*

Définition 1.2. — *Un endomorphisme* A *de* E *est* V-*borné s'il existe un voisinage* V *de* o *dans* E *tel que* A(V) *soit borné.*

Tout endomorphisme V-borné de E appartient à $\mathcal{L}(E)$.

Définition 1.3. — *Un endomorphisme* A *de* E *est* V-*contractant s'il est* V-*borné et s'il existe un nombre* α, $0 < \alpha < 1$, *tel que* $A(V) \subset \alpha V$.

Proposition 1.4. — *Si* E *est un espace vectoriel localement convexe, séparé, tonnelé et quasi complet, et si* A *est un endomorphisme* V-*contractant de* E, *alors l'endomorphisme* $I - A$ *est inversible dans* $\mathcal{L}(E)$, *avec*

$$(I - A)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} A^n.$$

a. A étant V-borné, $A^n(V)$ est borné. Soit M un sous-ensemble borné de E. Il existe $m > 0$ tel que $M \subset mV$. On en déduit

$$p_{M,\lambda}(A^n) \leq m \operatorname{Sup}_{X \in V} \lambda[A^n(X)] < +\infty. \tag{1}$$

b. A étant V-contractant, il existe α, $0 < \alpha < 1$, tel que $A(V) \subset \alpha V$. Alors, pour tout $n > 1$, $A^n(V) \subset \alpha^{n-1} A(V)$. D'où

$$\operatorname{Sup}_{X \in V} \lambda[A^n(X)] \leq \alpha^{n-1} \operatorname{Sup}_{X \in V} \lambda[A(X)]. \tag{2}$$

c. Soit $B_p = \sum_{n=0}^{n=p} A^n$. Des inégalités (1) et (2), on déduit que pour tout $\lambda \in \Lambda$, il existe $k > 0$ tel que

$$p_{M,\lambda}(B_q - B_p) \leq k \sum_{n=p+1}^{n=q} \alpha^{n-1}.$$

Il s'ensuit que la suite $\{B_p\}$ est une suite de Cauchy de $\mathcal{L}(E)$. L'espace E étant tonnelé et quasi complet, $\mathcal{L}(E)$ est quasi complet et $\{B_p\}$ converge donc dans $\mathcal{L}(E)$.

d. En utilisant le lemme 1.1, on a alors

$$I = (I - A)\sum_{n=0}^{\infty} A^n = \sum_{n=0}^{\infty} A^n (I - A).$$

2. On considére maintenant des suites d'endomorphismes de E.

DÉFINITION 2.1. — *Une suite* $\{A_n\}$ *d'endomorphismes de* E *converge uniformément sur le voisinage* V *de* O *dans* E *vers l'endomorphisme* A *de* E *si, pour tout voisinage* W *de* O *dans* E, *il existe* $N > 0$ *tel que pour* $n \geq N$, $(A - A_n)V \subset W$.

LEMME 2.2. — *Soit une suite* $\{C_n\}$ *d'endomorphismes de* E *qui converge uniformément sur* V *vers un endomorphisme* C *inversible dans* $\mathcal{L}(E)$. *Si pour* $n \geq N_1$, $C - C_n$ *est* V-*borné, alors il existe* $N > 0$ *tel que pour* $n \geq N$, *l'endomorphisme* $C^{-1}(C - C_n)$ *soit* V-*contractant.*

C^{-1} étant continu et $C - C_n$ étant V-borné pour $n > N_1$, $C^{-1}(C - C_n)$ est alors V-borné. Soit maintenant α, $0 < \alpha < 1$, la continuité de C^{-1} et le fait que $\{C_n\}$ converge uniformément sur V, vers C, entraînent que pour n assez grand $C^{-1}(C - C_n)\, V \subset \alpha V$.

PROPOSITION 2.3. — *Soit* E *un espace vectoriel localement convexe, séparé, tonnelé et quasi complet, et soit* $\{A_n\}$ *une suite d'endomorphismes* V-*bornés de* E *qui converge uniformément sur* V *vers un endomorphisme* V-*borné* A. *Si* $I - A$ *est inversible dans* $\mathcal{L}(E)$, *il existe* $N > 0$ *tel que, pour* $n \geq N$, $I - A_n$ *soit inversible dans* $\mathcal{L}(E)$ *et, de plus,* $(I - A_n)^{-1}$ *tend vers* $(I - A)^{-1}$ *lorsque* $n \to +\infty$.

a. $\{C_n\} = \{I - A_n\}$ converge uniformément sur V vers $C = I - A$. De plus, A et A_n étant V-bornés, $C - C_n = A_n - A$ est V-borné quel que soit n. D'après le lemme 2.2, il existe donc $N > 0$ tel que, pour $n \geq N$, $(I - A)^{-1}(A_n - A)$ soit V-contractant.

b. On a $I - A_n = (I - A)\,[I - (I - A)^{-1}(A_n - A)]$ et il résulte de la proposition 1.4 que $I - A_n$ est inversible dans $\mathcal{L}(E)$ et que

$$(I - A_n)^{-1} - (I - A)^{-1} = \left\{\sum_{p=1}^{\infty}[(I - A)^{-1}(A_n - A)]^p\right\}(I - A)^{-1}.$$

En appliquant les inégalités (1) et (2) à l'opérateur $(I - A)^{-1}(A_n - A)$, on obtient

$$p_{M,\lambda}\left\{\sum_{p=1}^{\infty}[(I - A)^{-1}(A_n - A)]^p\right\} \leq m \operatorname*{Sup}_{X \in V} \lambda\,[(I - A)^{-1}(A_n - A)\,X]\sum_{p=1}^{\infty}\alpha^{p-1}.$$

$(I - A)^{-1}$ étant continu et $\{A_n\}$ convergeant uniformément sur V vers A, l'endomorphisme $\sum_{p=1}^{\infty}[(I - A)^{-1}(A_n - A)]^p$ tend donc vers O quand $n \to +\infty$ et, d'après le lemme 1.1, $(I - A_n)^{-1}$ tend vers $(I - A)^{-1}$.

3. On considère maintenant des endomorphismes complètement continus d'un espace localement convexe séparé E.

DÉFINITION 3.1. — *Un endomorphisme* A *de* E *est* V-*complètement continu s'il existe un voisinage* V *de* O *dans* E *tel que* A(V) *soit relativement compact dans* E.

Un endomorphisme V-complètement continu est V-borné et donc continu. On démontre le

LEMME 3.2. — *On suppose* E *complet. Soit* $\{A_n\}$ *une suite d'endomorphismes* V-*complètement continus de* E. *Si* $\{A_n\}$ *converge uniformément sur* V *vers l'endomorphisme* A *de* E, *alors* A *est* V-*complètement continu.*

PROPOSITION 3.3. — *Soit* E *un espace vectoriel localement convexe, séparé, tonnelé et complet, et soit* $\{A_n\}$ *une suite de* $\mathcal{L}(E)$ *d'endomorphismes* V-*complètement continus qui converge uniformément sur* V *vers l'endomorphisme* A. *Si* $I - A$ *est injectif, alors il existe* $N > 0$ *tel que, pour* $n \geq N$, $I - A_n$ *soit inversible dans* $\mathcal{L}(E)$, *et de plus* $(I - A_n)^{-1}$ *tend vers* $(I - A)^{-1}$ *lorsque* $n \to +\infty$.

D'après le lemme 3.2, A est V-complètement continu. D'après un théorème de M. J. Leray ([1]), $I - A$ qui est injectif est alors inversible dans $\mathcal{L}(E)$ et la proposition 2.3 permet de conclure.

4. On applique le résultat précédent aux endomorphismes matriciels d'espaces « L. C.-monotones » de suites introduits dans une Note précédente ([2]). On généralise ainsi les résultats de von Koch et de Riesz concernant la méthode « des réduites » pour la résolution des systèmes infinis d'équations linéaires.

Soit une matrice infinie $\{a_{ji}\}$ à coefficients réels. On lui associe l'opérateur A qui à une suite réelle $X = \{x_i\}$ fait correspondre la suite $AX = \left\{\sum_{i=1}^{\infty} a_{ji} x_i\right\}$.

Notations. — $A_{n,\infty}$ désigne l'opérateur associé à la matrice $\{\alpha_{ji}\}$, où $\alpha_{ji} = a_{ji}$ si $j \leq n$ et $\alpha_{ji} = 0$ si $j > n$. — $A_{\infty,n}$ désigne l'opérateur associé à la matrice $\{\beta_{ji}\}$, où $\beta_{ji} = a_{ji}$ si $i \leq n$ et $\beta_{ji} = 0$ si $i > n$. — $A_{n,n}$ désigne l'opérateur associé à la matrice $\{\gamma_{ji}\}$, où $\gamma_{ji} = a_{ji}$ si $j \leq n$ et $i \leq n$, et où $\gamma_{ji} =$ si $j > n$ ou $i > n$.

LEMME 4.1. — *Soit* l *un espace* L. C.-*monotone. Si* A *définit un endomorphisme* V-*borné de* l, *alors* $A_{n,\infty}$ *et* $A_{\infty,n}$ *définissent des endomorphismes* V-*complètement continus de* l.

Il résulte de la définition d'un espace L. C.-monotone ([2]) que $A_{n,\infty}(V)$ et $A_{n,n}(V)$ sont des sous-ensembles bornés d'un sous-espace de l de dimension finie, et sont donc relativement compacts dans l.

LEMME 4.2. — *Soit* l *un espace* L. C.-*monotone. On suppose que* A *contient une norme* λ. *Soit* $V = \{X \in l : \lambda(X) \leq a, a > 0\}$. *Si* A *définit un endomorphisme* V-*borné de* l, *alors* $A_{\infty,n}$ *définit un endomorphisme* V-*complètement continu de* l.

On a $A_{\infty,n}(V) = A(V_n)$, où V_n est l'intersection de V et du sous-espace l_n de l défini par $l_n = \{ X = \{ x_i \} \in l : x_i = 0 \text{ si } i > n \}$. D'après la définition de l [2], $\lambda(X) \leqq a$ entraîne, pour chaque i, $|x_i| \leqq a[\lambda(E_i)]^{-1}$. Il en résulte que V_n est un sous-ensemble borné de l_n, donc relativement compact. Puisque A est continu, $A_{\infty,n}(V)$ est relativement compact dans l.

Proposition 4.3. — *Soit l un espace L. C.-monotone de suites, tonnelé et complet. Soit $Y = \{ y_i \} \in l$ et soit une matrice infinie $\{ a_{ji} \}$ à coefficients réels telle que l'opérateur associé A définisse un endomorphisme V-borné de l qui est limite uniforme sur V de la suite d'endomorphismes définis par $\{ A_{n,n} \}$.*

Si le système

$$x_j - \sum_{i=1}^{\infty} a_{ji} x_i = y_j \qquad (j = 1, 2, \ldots)$$

a une solution unique $X = \{ x_i \} \in l$, il existe $N > 0$ tel que, pour $n \geqq N$, le système

$$\begin{cases} x_j - \sum_{i=1}^{i=n} a_{ji} x_i = y_j & \text{si } j \leqq n, \\ x_j = y_j & \text{si } j > n, \end{cases}$$

ait aussi une solution unique $X_n = \{ x_i^{(n)} \} \in l$, et, de plus,

$$X = \lim_{n \to \infty} X_n.$$

On obtiendra deux propositions analogues en remplaçant $A_{n,n}$ par $A_{n,\infty}$ ou $A_{\infty,n}$ et en utilisant la proposition 3.3 et, soit le lemme 4.1, soit le lemme 4.2.

Il faut noter que dans un espace L. C.-monotone, la propriété $X = \lim_{n \to \infty} X_n$ entraîne que, pour tout i, $x_i = \lim_{n \to \infty} x_i^{(n)}$.

Dans le cas particulier où l est un « espace de coordonnées » [3], on retrouve certains résultats de Gribanov [4].

(*) Séance du 20 septembre 1965.

[1] J. Leray, *Acta Scient. Math.*, 12 B, 1950, p. 177-186.

[2] J. Robert, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3544.

[3] Yu. I. Gribanov, *Izv. Vyss. Ucebn. Zaved. Matematika*, 4, n° 29, 1962, p. 38-48.

[4] Yu. I. Gribanov, *Izv. Vyss. Ucebn. Zaved. Matematika*, 2, n° 39, 1964, p. 53-64.

(Service de Mathématiques pures, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble, Isère.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Variétés hermitiennes compactes localement conformément kählériennes.* Note (*) de M. **Thierry Aubin**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Une variété hermitienne compacte localement conformément kählérienne est une variété kählérienne.

1. Lemme 1. — *Sur une variété compacte* V_m, *soit* $\{\varphi_n\}$ *une suite de fonctions* C^∞ *telles que* $\int_V g^{ij}\partial_i\varphi_n\partial_j\varphi_n\,dV < M$ *et telles que* $\int_V \varphi_n\,dV = 0$. *De la suite* $\{\varphi_n\}$ *on peut extraire une sous-suite* $\{\psi_n\}$ *telle que :*

a. La suite $\{\psi_n\}$ *converge vers une fonction* φ *au sens de* L_2;

b.
$$\int_U e^{\left(\frac{m}{2}-1\right)f} g^{ij}\partial_i\varphi\partial_j\varphi\,dV \leq \lim_{n\to\infty}\int_U e^{\left(\frac{m}{2}-1\right)f} g^{ij}\partial_i\psi_n\partial_j\psi_n\,dV$$

pour toute fonction $f\in C^\infty$ *et tout ouvert* U, *lorsque le second membre a un sens et lorsque* $m\neq 2$.

Pour la métrique riemannienne g_{ij}, soit Θ_j les fonctions propres du laplacien $\nabla^\nu\nabla_\nu\Theta_j = -\lambda_j\Theta_j$ (pour $j = 0, 1, \ldots$), $\lambda_0 = 0$, $\lambda_1 > 0$, $\lambda_{j+1}\geq\lambda_j$.

Soit la décomposition en série de Fourier de chaque fonction

$$\varphi_n = \sum_{j=1}^{\infty} a_n^j\,\Theta_j,\qquad a_n^0 = 0 \quad\text{car}\quad \int_V \varphi_n\,dV = 0.$$

Dans ces conditions,

$$\int_V \varphi_n^2\,dV \leq \frac{1}{\lambda_1}\int_V g^{ij}\partial_i\varphi_n\partial_j\varphi_n\,dV < \frac{M}{\lambda_1},\qquad\text{c'est-à-dire}\qquad \sum_{j=1}^{\infty}(a_n^j)^2 < \frac{M}{\lambda_1}.$$

De la suite $\{\varphi_n\}$ on peut extraire une sous-suite $\{\rho_n\}$ telle que :

a. la suite $\int_V g^{ij}\partial_i\rho_n\partial_j\rho_n\,dV$ ait une limite l;

b. $\lim_{n\to\infty} a_n^j$ existe et soit égale à b^j, pour tout j.

La suite $\{\rho_n\}$ converge faiblement vers une fonction φ dont le développement est $\varphi = b^j\Theta_j$. Successivement on peut écrire :

$$\sum_{j=1}^{\infty}\lambda_j(b^j)^2 = \sum_{j=1}^{\infty}\lambda_j\left(\lim_{n\to\infty} a_n^j\right)^2 \leq \lim_{n\to\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\lambda_j(a_n^j)^2 = l,$$

$$\sum_{j=N}^{\infty}(b^j - a_n^j)^2 \leq \left[\sqrt{\sum_{j=N}^{\infty}(b^j)^2} + \sqrt{\sum_{j=N}^{\infty}(a_n^j)^2}\right]^2 \leq 4\,\frac{l}{\lambda_N},$$

$$\sum_{j=1}^{\infty}(b^j - a_n^j)^2 \leq \sum_{j=1}^{N}(b^j - a_n^j)^2 + 4\,\frac{l}{\lambda_N}.$$

On peut prendre N et p assez grands, ε étant donné aussi petit qu'on veut, pour que $\|\varphi - \rho_n\|_2 < \varepsilon$ lorsque $n > p$.

$$\|\varphi - \rho_n\|_2 = \sqrt{\int_V (\varphi - \rho_n)^2 \, dV} = \sqrt{\sum_{j=1}^{\infty} (b^j - a_n^j)^2},$$

$$\lim_{n \to \infty} \|\varphi - \rho_n\|_2 = 0.$$

Considérons $I(\rho_n) = \int_V e^{(m/2-1)f} g^{ij} \partial_i \rho_n \partial_j \rho_n \, dV$,

$$I(\rho_n) < M e^{\left|\frac{m}{2}-1\right| (\text{sup sur V de } |f|)}.$$

En raisonnant comme précédemment dans la métrique $g'_{ij} = e^f g_{ij}$, on voit qu'on peut extraire de la suite $\{\rho_n\}$, une sous-suite $\{\beta_n\}$ telle que $I(\varphi) \leq \lim_{n \to \infty} I(\beta_n)$, dans cette métrique également $\lim_{n \to \infty} \|\varphi - \beta_n\| = 0$.

Ici, $a_n^0 \neq 0$, mais $\left[\int_V e^{(m/2)f} (\varphi - \beta_n) \, dV\right]^2 < \varepsilon^2 e^{m(\text{sup sur V de } f)}$ pour $n > p$, d'où

$$\lim_{n \to \infty} a_n^0 = b^0 = \int_V e^{\frac{m}{2} f} \varphi \, dV.$$

On recommence ainsi de suite pour un ensemble dénombrable et dense de fonctions C^∞ sur V_m.

Puis on prend la suite diagonale $\{\psi_n\}$ ($\psi_1 = \varphi_1$; $\psi_2 = \rho_2$; $\psi_3 = \beta_3$, ...).

La suite $\{\psi_n\}$ est une sous-suite de la suite $\{\varphi_n\}$.

La suite $\{\psi_n\}$ converge vers φ au sens de L_2 et

$$\int_V e^{\left(\frac{m}{2}-1\right)f} g^{ij} \partial_i \varphi \partial_j \varphi \, dV \leq \lim_{n \to \infty} \int_V e^{\left(\frac{m}{2}-1\right)f} g^{ij} \partial_i \psi_n \partial_j \psi_n \, dV \qquad \text{pour } \forall f \in C^\infty,$$

alors sur tout ouvert U quand le second membre a un sens

$$\int_U e^{\left(\frac{m}{2}-1\right)f} g^{ij} \partial_i \varphi \partial_j \varphi \, dV \leq \lim_{n \to \infty} \int_U e^{\left(\frac{m}{2}-1\right)f} g^{ij} \partial_i \psi_n \partial_j \psi_n \, dV.$$

Démonstration par l'absurde. — On pourrait choisir une fonction C^∞ : h telle que $e^{[(m/2)-1]h} = N$ sur U ; $e^{[(m/2-1)]h} = P$ sur un ouvert W intérieur à $\overset{0}{\widehat{V - U}}$. mes $(V - U - W) = m$. Prenant N assez grand, P et m suffisamment petits, on démontrerait que

$$\int_V e^{\left(\frac{m}{2}-1\right)(f+h)} g^{ij} \partial_i \varphi \partial_j \varphi \, dV > \lim_{n \to \infty} \int_V e^{\left(\frac{m}{2}-1\right)(f+h)} g^{ij} \partial_i \psi_n \partial_j \psi_n \, dV.$$

2. Soit V_{2m} une variété hermitienne compacte de dimension $2m$, $m \neq 1$; U_i ($i = 1, 2, \ldots, p$) un ensemble fini d'ouverts formant un recouvrement de V_{2m}. V_{2m} est *localement conformément kählérienne*, s'il existe une famille de métriques hermitiennes conformes $g^{(i)}_{\lambda\bar{\mu}} = e^{F_i} g_{\lambda\bar{\mu}}$, $F_i \in C^\infty$, telle que $g^{(i)}_{\lambda\bar{\mu}}$ soit une métrique kählérienne sur l'ouvert U_i.

Appelons f_i la restriction de F_i à U_i. Dans $U_i \cap U_j$, $f_i = f_j + \lambda_{ij}$, λ_{ij} étant une constante.

LEMME 2. — *Il existe une fonction* C^∞ : f *sur* V_{2m} *telle que* $g^{\lambda\bar\mu}\partial_{\lambda\bar\mu}(f - f_i) = 0$.

Soit V_i une famille d'ouverts telle que $V_i \subset U_i$, $V_i \cap V_j = \emptyset$, $\cup \overline{V}_i = V$. Considérons l'expression

$$\Gamma(\varphi) = \sum_{i=1}^{p} \int_{V_i} e^{-f_i} g^{\lambda\bar\mu} \partial_\lambda(\varphi - f_i)\, \partial_{\bar\mu}(\varphi - f_i)\, dV_i,$$

$\varphi \in C^\infty$, $dV_i = e^{mF_i} dV$, dV est l'élément de volume pour la métrique $g^{\lambda\bar\mu}$. $\Gamma(\varphi) \geq 0$, soit ν la borne inférieure de $\Gamma(\varphi)$ lorsque φ parcourt C^∞. Soit $\{\varphi_n\}$ une suite de fonctions C^∞ telles que $\lim_{n\to\infty} \Gamma(\varphi_n) = \nu$, les fonctions φ_n vérifiant $\Gamma(\varphi_n) < 2\nu$, $\int_V \varphi_n\, dV = 0$, et telles que chaque suite d'intégrales

$$\gamma_i(\varphi_n) = \int_{V_i} e^{-f_i} g^{\lambda\bar\mu}\, \partial_\lambda(\varphi_n - f_i)\, \partial_{\bar\mu}(\varphi_n - f_i)\, dV_i$$

ait une limite lorsque $n \to \infty$. Cela est possible car $\gamma_i(\varphi_n) < 2\nu$, soit $\alpha >$ sup sur V et pour $\forall i$ des fonctions $|F_i|$,

$$\int_V g^{\lambda\bar\mu} \partial_\lambda \varphi\, \partial_{\bar\mu}\varphi\, dV < e^{(m-1)\alpha} \sum_{i=1}^{p} \int_{V_i} e^{-f_i} g^{\lambda\bar\mu} \partial_\lambda \varphi\, \partial_{\bar\mu}\varphi\, dV_i,$$

$$\int_V g^{\lambda\bar\mu} \partial_\lambda \varphi\, \partial_{\bar\mu}\varphi\, dV < e^{(m-1)\alpha} \left[\sqrt{2\nu} + \sqrt{\sum_i \int_{V_i} e^{-f_i} g^{\lambda\bar\mu} \partial_\lambda f_i\, \partial_{\bar\mu} f_i\, dV_i}\right]^2 < M.$$

Les fonctions F_i sont supposées être choisies telles que $\int_V F_i\, dV = 0$. Appliquons le résultat du lemme 1 successivement aux suites $\{(\varphi_n - F_i)_n\}$ $(i = 1, 2, \ldots, p)$. Cela est possible car :

$$\int_V g^{\lambda\bar\mu} \partial_\lambda(\varphi_n - F_i)\, \partial_{\bar\mu}(\varphi_n - F_i)\, dV \leq \left[\sqrt{\int_V g^{\lambda\bar\mu} \partial_\lambda \varphi_n\, \partial_{\bar\mu}\varphi_n\, dV} + \sqrt{\int_V g^{\lambda\bar\mu} \partial_\lambda F_i\, \partial_{\bar\mu} F_i\, dV}\right]^2.$$

De la suite φ_n on peut extraire une sous-suite $\{\psi_n\}$ telle que $\{\psi_n\}$ converge vers une fonction f au sens de L_2 et telle que pour tout i :

$$\int_{V_i} e^{-f_i} g^{\lambda\bar\mu} \partial_\lambda(f - f_i)\, \partial_{\bar\mu}(f - f_i)\, dV_i \leq \lim_{n\to\infty} \int_{V_i} e^{-f_i} g^{\lambda\bar\mu}\, \partial_\lambda(\varphi_n - f_i)\, \partial_{\bar\mu}(\varphi_n - f_i)\, dV_i.$$

On a donc $\Gamma(f) \leq \lim_{n=\infty} \Gamma(\psi_n) = \nu$. Comme ν est un minimum $\Gamma(f) = \nu$. Le minimum est atteint.

Pour toute fonction h,

$$\sum_{i=1}^{p} \int_{V_i} e^{-f_i} g^{\lambda\bar\mu} [\partial_\lambda h\, \partial_{\bar\mu} h + \partial_{\bar\mu} h\, \partial_\lambda(f - f_i) + \partial_\lambda h\, \partial_{\bar\mu}(f - f_i)]\, dV_i \geq 0.$$

Dans chaque ouvert V_i la métrique kählérienne est $g^{(i)}_{\lambda\bar{\mu}} = e^{\,i} g_{\lambda\bar{\mu}}$:

$$\sum_{i=1}^{p} \int_{V_i} g^{(i)\lambda\bar{\mu}} [\partial_\lambda h \partial_{\bar{\mu}} h + \partial_\lambda [h \partial_{\bar{\mu}} (f - f_i)] + \partial_{\bar{\mu}} [h \partial_\lambda (f - f_i)] - 2 h \partial_{\lambda\bar{\mu}} (f - f_i)] \, dV_i \geqq 0,$$

prenons h suffisamment petit et nul sur $C_V(UV_i)$:

$$\int_{V_i} g^{(i)\lambda\bar{\mu}} [\partial_\lambda [h \partial_{\bar{\mu}} (f - f_i)] + \partial_{\bar{\mu}} [h \partial_\lambda (f - f_i)] \, dV_i = 0$$

comme étant égale à l'intégrale sur le bord de V_i d'une fonction nulle. D'où $g^{\lambda\bar{\mu}} \partial_{\lambda\bar{\mu}} (f - f_i) = 0$.

3. f est *bornée*, car on peut choisir des fonctions φ_n uniformément bornées. f est *continue*, car $\Gamma(\varphi_n) < 2\nu$. En effet une discontinuité serait approchée par des fonctions $\psi_n \in C^\infty$, alors que $\Gamma(\psi_n)$ prendrait des valeurs de plus en plus grandes.

f est C_1. On montre que f est dérivable en un point M quelconque, en considérant les décompositions des fonctions ψ_n en série de Fourier trigonométrique à l'intérieur d'un hypercube centré en M. De la suite $\{\psi_n\}$ on peut extraire une sous-suite de fonctions, dont les suites des dérivées premières convergent faiblement vers des fonctions qu'on identifie aux dérivées premières de f.

f est C_2, car elle vérifie une équation différentielle du deuxième ordre. En dérivant l'équation différentielle on montre que $f \in C^\infty$.

Lemme 3. — *La métrique $e^f g_{\lambda\bar{\mu}}$ est kählérienne.*

Posons $h_i = f_i - f$. Considérons la 1-forme fermée dh_i.

$$\delta \, dh_i = -2 e^{-f} g^{\lambda\bar{\mu}} \partial_{\lambda\bar{\mu}} h_i + 2(m-1) e^{-f} g^{\lambda\bar{\mu}} \partial_\lambda h_i \partial_{\bar{\mu}} h_i,$$

le calcul est fait dans la métrique $e^f g_{\lambda\bar{\mu}}$ en connexion de Chern

$$\delta \, dh_i = 2(m-1) e^{-f} g^{\lambda\bar{\mu}} \partial_\lambda h_i \partial_{\bar{\mu}} h_i.$$

En prenant l'intégrale sur V des deux membres, on constate que les h_i sont des constantes.

Ainsi *toute variété hermitienne compacte localement conformément kählérienne est kählérienne.*

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(*Collège de France,*
place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Relations entre les vecteurs propres de deux matrices singulières, transposées l'une de l'autre.* Note (*) de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Soit $M = [m_{ij}]$ une matrice singulière d'ordre n et de rang $n-1$. Nous supposons que le sous-espace propre de M correspondant à la valeur propre 0 est de dimension 1.

Soit un vecteur propre X, dont les composantes sont $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Il vérifie la relation

$$MX = 0. \tag{1}$$

L'ensemble des vecteurs X est parfaitement déterminé, si l'on connaît l'un d'entre eux. Nous désignerons par X_1 un vecteur de l'ensemble dont la norme est l'unité.

La transposée M′ de M est également singulière; son sous-espace propre correspondant à la valeur propre 0 est de dimension 1. Nous pouvons donc considérer un second ensemble de vecteurs Y, vérifiant la relation

$$M'Y = 0. \tag{2}$$

Nous dirons qu'un vecteur propre X est un vecteur propre à droite, et Y un vecteur propre à gauche de la matrice M.

La matrice adjointe de M

$$\Gamma_M = [\gamma_{ij}] = \left[\frac{d(\text{dét} M)}{dm_{ji}}\right]$$

permet d'établir une relation biunivoque entre les deux ensembles X et Y. La singularité de la matrice M entraîne en effet la relation

$$\gamma_{ij} = k x_i y_j, \tag{3}$$

k étant indépendant de l'élément de Γ_M.

Nous appellerons k le facteur de couplage. Le tableau I présente une matrice M bordée à droite par un vecteur X et au bas par un vecteur Y. Le tableau II nous donne sa matrice adjointe bordée par les mêmes vecteurs. Dans notre exemple, $k = 1$.

Tableau I.

				X.
	2	−1	−2	$x_1 = 3$
	4	2	−2	$x_2 = -2$
	6	−1	−5	$x_3 = 4$
Y	$y_1 = -4$	$y_2 = -1$	$y_3 = 2$	

TABLEAU II.

				X.
	− 12	− 3	6	3
	8	2	− 4	− 2
	− 16	− 4	8	4
Y	− 4	− 1	2	

Un élément de la matrice 2 est égal au produit de k (1 dans notre exemple) par le produit des composants caractérisant la ligne et la colonne,

$$-12 = 3(-4),$$
$$-3 = 3(-1),$$
$$-16 = 4(-4).$$

La relation (3) s'exprime sous forme matricielle,

$$\Gamma_M = kXY',$$

Y' étant la transposée de Y.

Les relations (3) et (4) montrent que si l'on fixe k, il correspond à chaque vecteur X un seul vecteur Y et réciproquement.

Conséquence. — Si deux matrices singulières possèdent un même couple de vecteurs propres $X_i Y_j$, leurs adjointes sont proportionnelles aux facteurs de couplage de ces vecteurs.

$$\Gamma_1 = \frac{k_1}{k_2}\Gamma_2.$$

Cas particulier important. — Si (comme dans notre exemple) $k = 1$, nous dirons que le couplage des deux vecteurs est unitaire.

MATRICE ADJOINTE NORMALISÉE. — 1° *Facteur de normalisation* ν. — Soit S la somme des carrés des éléments de la matrice adjointe Γ. Le facteur de normalisation de Γ est $\nu = 1/\sqrt{S}$.

2° En multipliant la matrice adjointe par ν, on obtient la matrice adjointe normalisée.

3° *Propriétés.* — *a.* La matrice adjointe normalisée couple unitairement les deux vecteurs X_1 et Y_1.

Ainsi dans notre exemple numérique, si l'on multiplie la matrice adjointe du tableau II par $1/\sqrt{609}$, cette matrice couple unitairement $X/\sqrt{29}$ et $Y/\sqrt{21}$ qui sont respectivement X_1 et Y_1.

Remarque. — S (dans notre exemple, 609) peut également être obtenu par la relation $S = \sum x_i^2 \sum y_j^2$ si les vecteurs X et Y sont couplés unitairement par la matrice adjointe. Soient, en effet, N_X et N_Y les normes de ces vecteurs, $N_X^2 N_Y^2 = \sum x_i^2 \sum y_j^2$ qui est précisément S d'après la relation (3). La relation (4) permet d'écrire (en rappelant que $k = 1$)

$$\frac{1}{\sqrt{S}}\Gamma_M = \frac{X}{N_X}\frac{Y'}{N_Y} = X_1 Y'_1.$$

b. Si deux matrices singulières possèdent un même couple de vecteurs propres, leurs matrices adjointes normalisées sont égales.

En effet, le produit X_1 et Y'_1 est déterminé en grandeur et en signe.

Produit d'une matrice singulière par une matrice carrée de même ordre. — *a.* Qu'il s'agisse d'une pré- ou d'une postmultiplication, le produit est toujours une matrice singulière.

Soit, en effet, A une matrice singulière, X et Y un couple de vecteurs propres, le premier à droite, le deuxième à gauche. Soit C une matrice quelconque.

$AX = 0$ entraîne $CAX = 0$. La matrice CA est donc singulière. On a de même $C'A'Y = 0$. La matrice $C'A'$, donc sa transposée AC, sont des matrices singulières.

Nous nous proposons de déterminer les relations entre les vecteurs propres des facteurs et du produit.

b. Vecteurs propres de deux matrices, dont l'une est singulière. — Nous appliquerons la relation

$$\Gamma_{AB} = \Gamma_B \Gamma_A.$$

Premier cas. — Les deux matrices sont singulières.

Soit A (X/Y) une matrice dont les vecteurs propres à droite et à gauche sont respectivement X et Y.

Soit B (Z/U) une matrice dont les vecteurs propres à droite et à gauche sont respectivement Z et U.

Les vecteurs X et Y d'une part, Z et U d'autre part, sont supposés liés par couplage unitaire. Il est évident que Z est un vecteur propre de AB, Y un vecteur propre de sa transposée $B'A'$.

On a donc AB (Z/Y).

Cherchons leur facteur de couplage. Si γ est un élément de Γ_{AB}, on a, en appliquant la règle de multiplication des adjointes, ainsi que la relation (3),

$$\gamma_{ij} = \sum_m z_i u_m x_m y_j = z_i y_j \sum u_m x_m = k z_i y_j,$$

$$k = \sum u_m x_m = U'X.$$

Il est intéressant de noter la modification des associations des vecteurs. Les associations (X, Y) et (Z, U) deviennent (Z, Y) déterminant les vecteurs propres, (X, U) déterminant le couplage.

Calculons le facteur de normalisation. On a

$$\nu\Gamma_{AB} = \frac{Z}{N_Z} \frac{U'}{N_U} \frac{X}{N_X} \frac{Y'}{N_Y}.$$

Le facteur de normalisation du produit est donc égal au produit des facteurs de normalisation des facteurs A et B, multiplié par la trace de la matrice adjointe normalisée de BA, soit $(U'/N_U)(X/N_X)$.

Deuxième cas. — Produit de la matrice singulière A (X/Y) par une matrice régulière C.

Le produit CA a comme vecteur propre à droite le vecteur X.

Multiplions à droite sa transposée A'C', également singulière par C'^{-1}. On a évidemment

$$A'C'C'^{-1}Y = 0$$

et, en multipliant par le scalaire (dét C'),

$$A'C'\Gamma_{C'}Y = 0.$$

Le vecteur propre de A'C' est donc $\Gamma_{C'}Y$.

En résumé. — Le produit CA a comme vecteurs propres, à droite le vecteur X et à gauche le vecteur $\Gamma_{C'}Y$, le produit AC a comme vecteurs propres, à droite $\Gamma_C X$ et à gauche Y.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(22, *avenue de la Porte-Brunet, Paris*, 19e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Réalisation d'une soufflerie à haut niveau de turbulence.* Note (*) de MM. **Jean Mathieu** et **Ernest Alcaraz**, transmise par M. Henri Villat.

Afin d'étudier certains problèmes d'étalonnage et aussi de compléter nos connaissances sur l'évolution des couches limites, nous avons réalisé une soufflerie à turbulence sensiblement homogène dont le niveau variable peut atteindre 25 %.

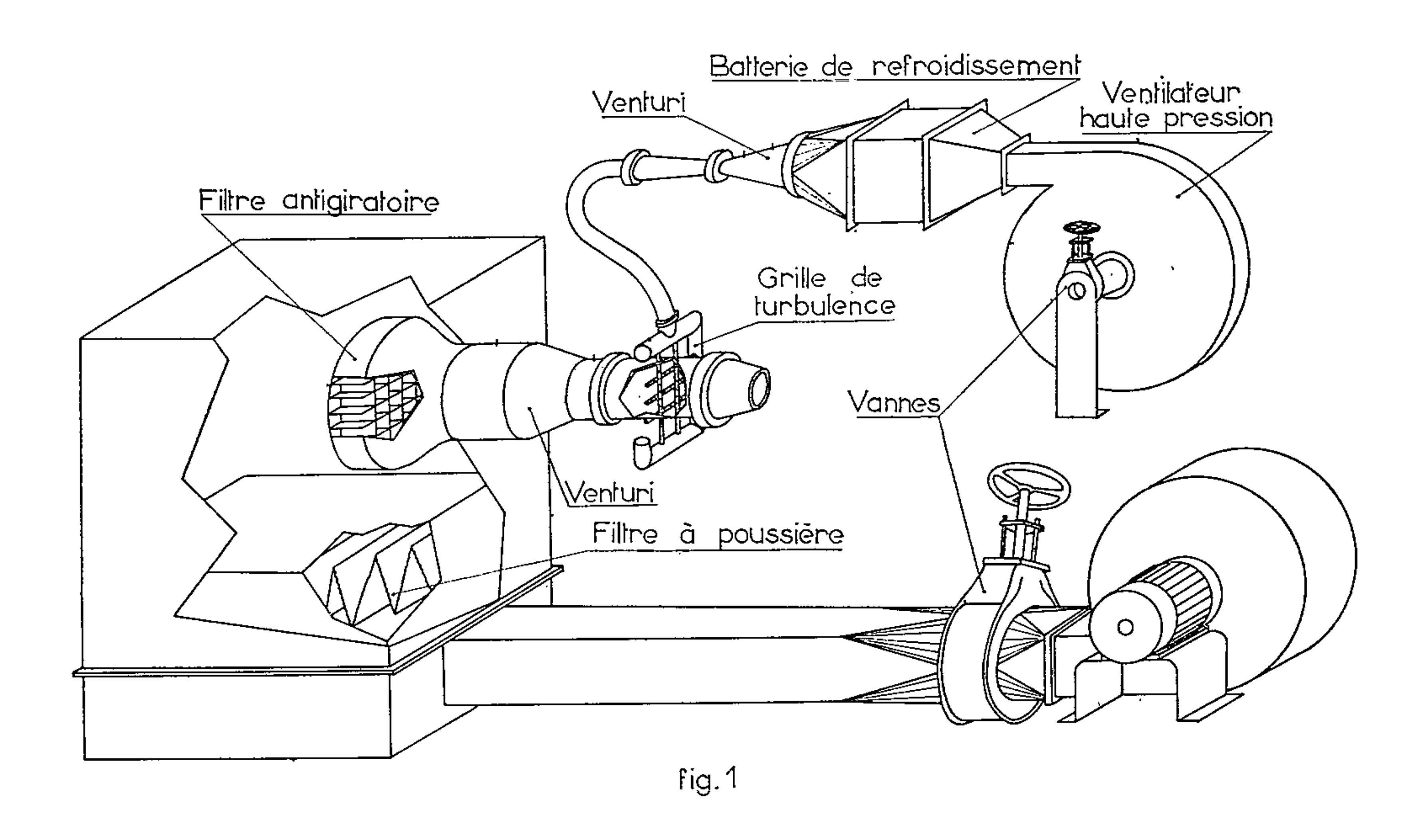


Fig. 1

Cette soufflerie (*fig.* 1) se compose de deux circuits aérodynamiques :

Le premier, que nous appellerons « circuit principal », comprend :

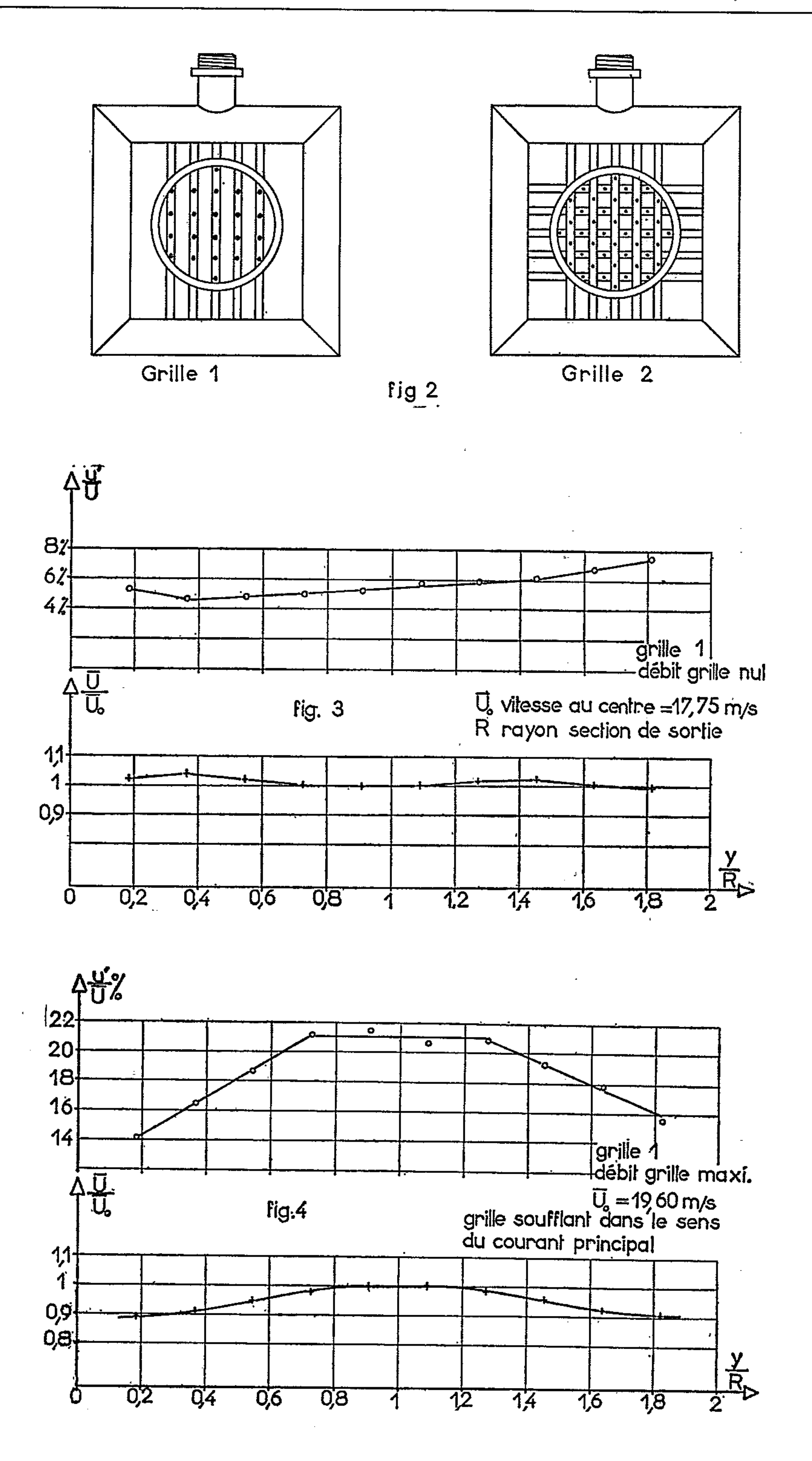
— un ventilateur qui fournit un débit moyen de 0,32 m³/s sous une pression de 150 mm d'eau;

— une vanne réglable du débit;

— un filtre à poussière;

— un caisson de tranquillisation avec filtre antigiratoire;

— un double convergent : le premier de rapport de contraction 3,24 permet la mesure du débit principal; le second, de rapport 1,86 homogénéise la turbulence créée par une grille intercalée entre ces deux convergents.



Cette grille de turbulence, constituant le second circuit, est alimentée par un ventilateur qui fournit un débit moyen de 0,08 m³/s sous une pression de 1450 mm d'eau.

Le circuit grille comprend :

— une vanne de réglage du « débit grille »;
— un venturi permettant la mesure de ce débit;
— une batterie de refroidissement.

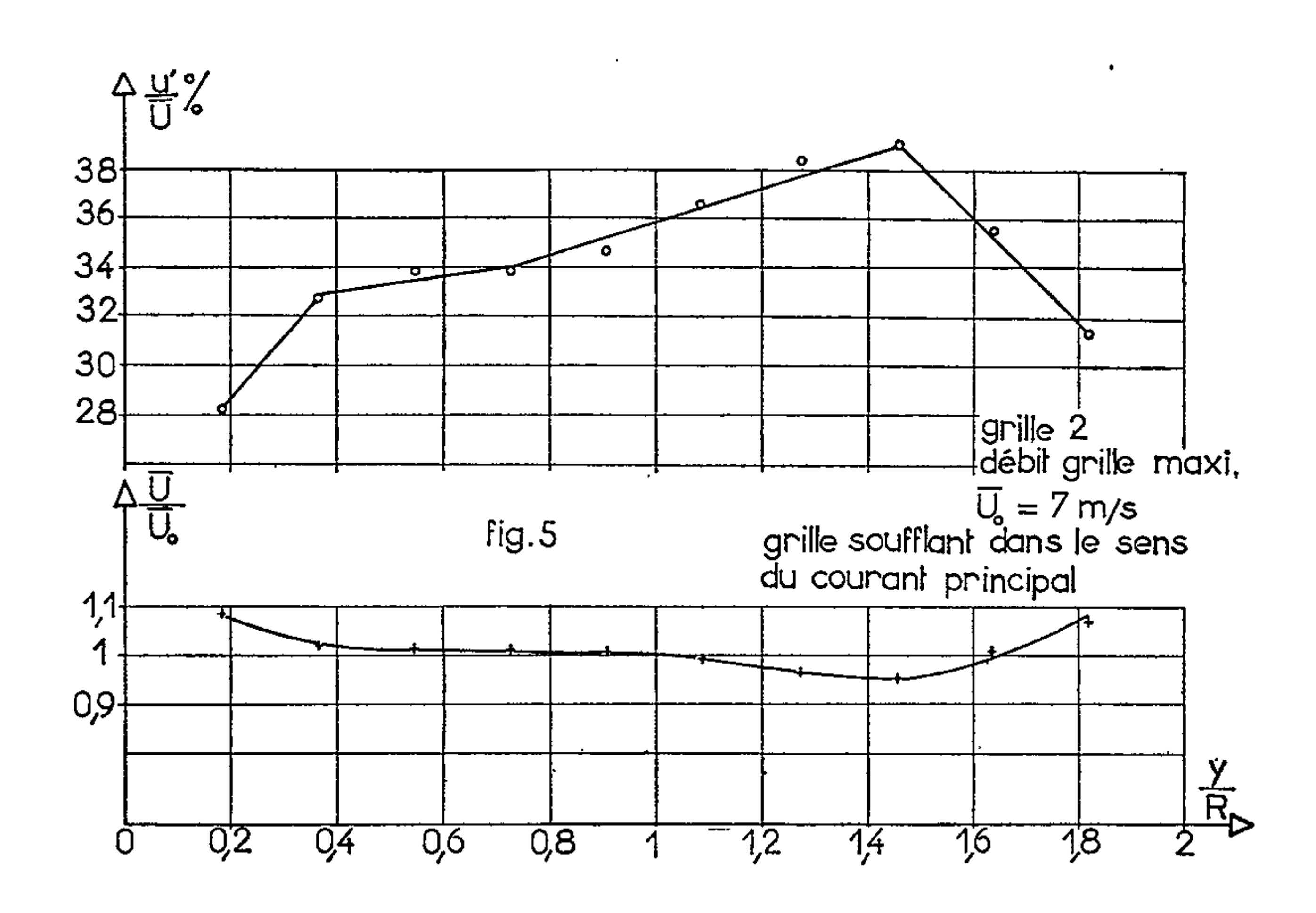


Fig. 5

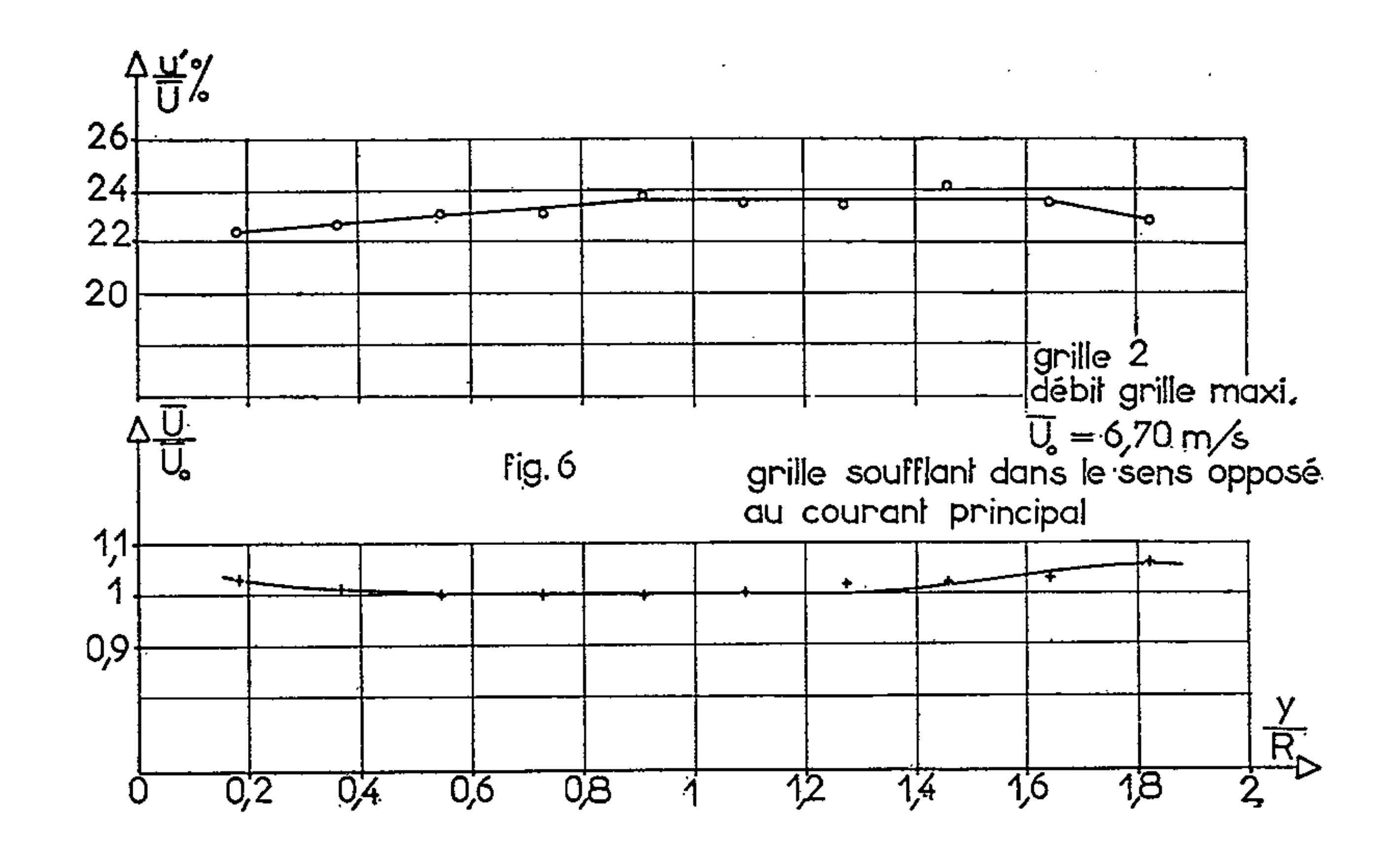


Fig. 6

L'écart de température mesuré à la sortie du convergent entre l'air du circuit principal et l'air du circuit grille est inférieur à 1°.

Deux grilles ont été utilisées (*fig.* 2). Chacune est composée de barreaux de cuivre de 10 mm de section soufflant par des trous de 6 mm de diamètre pour la grille (1) et de 3 mm pour la grille (2).

La figure 3 indique le taux de turbulence pour un débit grille nul et la distribution de vitesse moyenne.

Les niveaux de turbulence obtenus sont différents suivant que la grille souffle dans le sens du courant principal (*fig.* 4 et 5) ou en sens opposé; dans ce dernier cas (*fig.* 6), l'homogénéité du niveau de turbulence paraît meilleure.

Nous désignerons par $\overline{U}$ la valeur moyenne de la vitesse, par u la composante fluctuante, et nous poserons

$$u' = \sqrt{\overline{u^2}}.$$

Les niveaux de turbulence obtenus dans les trois cas peuvent être diminués ou augmentés par le jeu des deux vannes; cependant, pour les taux les plus élevés, les défauts de symétrie des deux grilles se manifestent par une certaine inhomogénéité dans la distribution du taux de turbulence.

(*) Séance du 2 août 1965.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, École Centrale Lyonnaise, place Bellecourt, Lyon, Rhône.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Détermination expérimentale de la densité d'un sable à l'état de plasticité. Influence de la pression latérale sur la densité limite.* Note (*) de M. **Bernard Wack**, présentée par M. Albert Caquot.

Les essais décrits dans (1) ont établi l'existence d'une densité limite indépendante de la densité initiale pour un sable calibré et pour une contrainte et une vitesse de déformation données. Poursuivant nos recherches dans cette voie, nous avons étudié l'influence de la pression latérale sur la valeur de la densité limite. On met en évidence une faible variation de la densité limite pour une pression latérale ne dépassant pas 5 kg/cm².

Les résultats de la première série d'essais [*cf.* (1)] ont été complétés par une nouvelle série où l'influence de la pression latérale sur la valeur de la densité limite a été étudiée. Le montage expérimental utilisé et le déroulement des essais sont identiques à celui décrit dans (1).

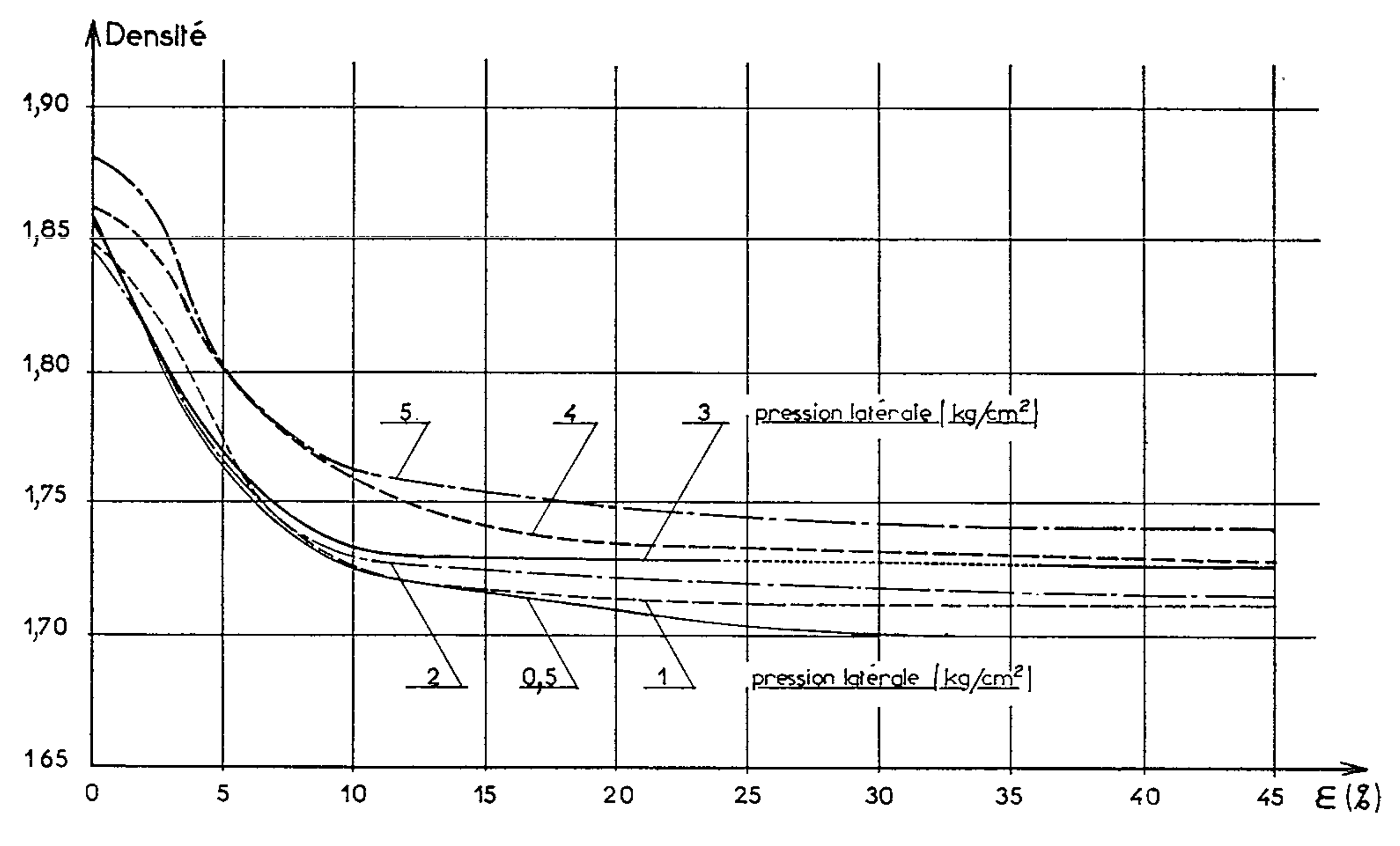


Fig. 1. — Billes de verre.

Il s'est avéré qu'avec le sable calibré, utilisé dans la première série d'essais, il se forme une quantité appréciable d'éléments fins lorsque le matériau est écrasé sous une forte pression latérale. Nous avons donc soumis le matériau à un malaxage préalable pour réduire sa fragilité; mais malgré ce traitement la présence d'éléments fins ne pouvait être négligée. Nous avons dû alors introduire une correction pour interpréter les essais. Afin de supprimer l'influence du paramètre granulométrie, nous avons répété les essais avec un matériau artificiel constitué de billes de verre à grains pratiquement sphériques.

Les différentes valeurs de la pression latérale utilisée sont : 0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 kg/cm².

Toutes les autres caractéristiques des essais sont identiques à [1], à l'exception de la densité initiale qui est approximativement égale pour les échantillons d'un même matériau.

1. *Essais avec billes de verre.* — Les billes de verre ont un diamètre compris entre 0,5 et 2 mm; leur masse volumique est de 2,87 g/cm³. Les résultats des essais se trouvent à la figure 1 où l'on a représenté la variation de densité en fonction du pourcentage de déformation. On constate que

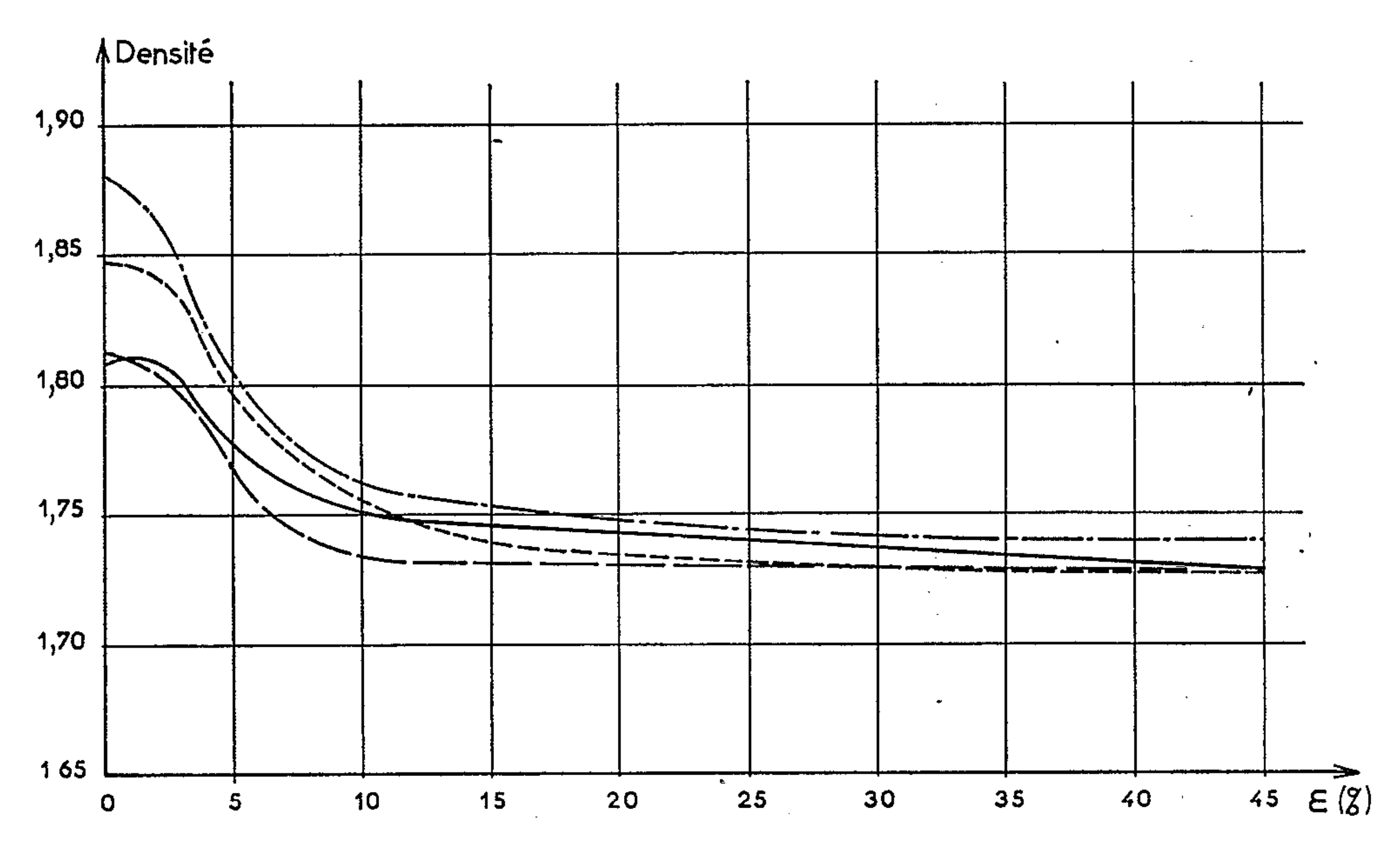


Fig. 2. — Billes de verre (pression latérale : 5 kg/cm²).

toutes les courbes se terminent par un palier définissant la valeur de la densité limite [*cf.* [1]]. L'ensemble des six valeurs, correspondant chacune à une valeur de la pression latérale, est compris dans l'intervalle 1,72 ± 0,02, soit une variation relative de ± 1,2 %. En fait, on observe une variation faible et quasi linéaire de la densité limite en fonction de la pression latérale; on a les valeurs suivantes :

Pression latérale (kg/cm²)...	0,5	1	2	3	4	5
Densité limite..............	$1,70_0$	$1,71_0$	$1,71_5$	$1,72_5$	$1,73_0$	$1,74_0$

soit une variation de la densité limite de l'ordre de 0,5 % pour 1 kg/cm² de pression latérale. Mais comme la précision relative des mesures est de ± 0,5 %, ce résultat ne peut être considéré comme absolument sûr.

Remarquons que cette variation ne peut s'expliquer uniquement par l'aplatissement des points de contact entre billes. En utilisant la même méthode de calcul que [2], ce phénomène n'introduirait qu'une variation relative de densité de 0,15 % pour une pression latérale de 5 kg/cm².

Il faut donc supposer qu'il existerait une faible variation de la structure de l'assemblage avec la valeur de la pression latérale. La précision des mesures devra être améliorée pour bien mettre en évidence ce phénomène.

Pour étayer les conclusions de ([1]) on trouvera à la figure 2 les courbes de variation de la densité pour quatre échantillons de densité initiale différente déformée sous une même pression latérale de 5 kg/cm².

2. *Essais avec du sable calibré.* — Le sable utilisé est celui de ([1]), traité par malaxage pour réduire sa fragilité, puis tamisé entre 0,5 et 2 mm. La masse volumique des grains est de 2,67 g/cm³. Les résultats bruts des

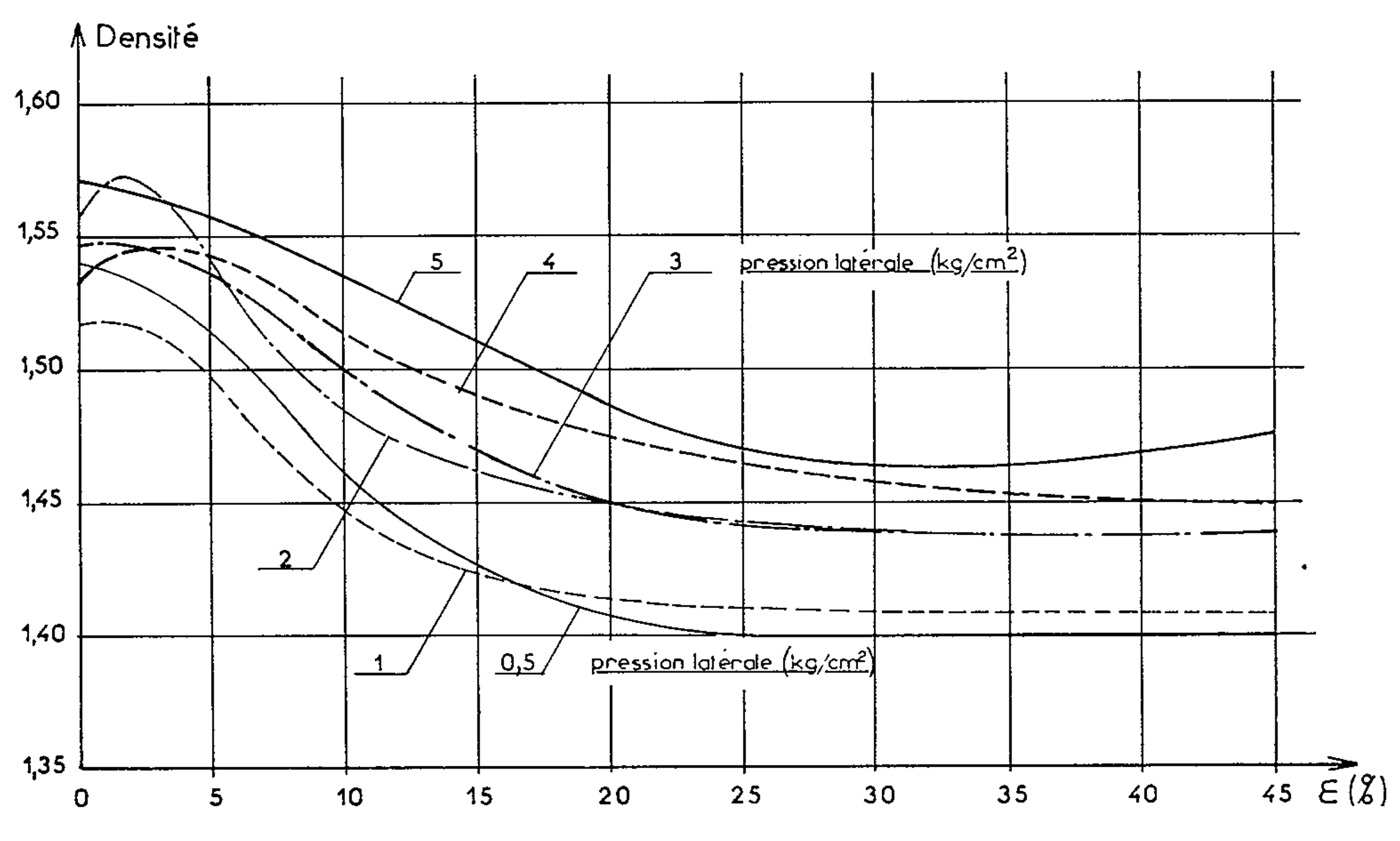


Fig. 3. — Sable calibré (sans correction).

essais sont représentés à la figure 3. On constate que les valeurs de la densité sont nettement différentes suivant la valeur de la pression latérale pour des pourcentages de déformation supérieurs à 25 %. Ceci est dû au fait que le sable ne conserve pas sa granulométrie et produit une quantité d'éléments fins appréciable. Après déformation de 45 %, on a trouvé les valeurs suivantes de pourcentage en masse d'éléments inférieurs à 0,5 mm :

Pression latérale (kg/cm²)	0,5	1	2	3	4	5
Éléments < 0,5 mm (%)	0,31	0,50	1,33	1,78	2,15	3,27

En faisant les hypothèses que la production d'éléments fins est linéaire en fonction du pourcentage de déformation et uniformément répartie dans tout l'échantillon, on peut calculer la densité des éléments compris entre 0,5 et 2 mm au cours de la déformation; on obtient les résultats de la figure 4. On constate alors que les valeurs de la densité limite pour les diverses pressions latérales utilisées se trouvent groupées dans un intervalle de ± 1,1 % en valeur relative de la densité. De même que pour les billes

de verre, on observe une variation faible et quasi linéaire de la densité limite en fonction de la pression latérale :

Pression latérale (kg/cm²)...	0,5	1	2	3	4	5
Densité limite...............	$1,39_5$	$1,40_0$	$1,42_0$	$1,41_5$	$1,42_0$	$1,43_0$

soit, à nouveau, une variation de la densité limite de l'ordre de 0,5 % pour 1 kg/cm² de pression latérale.

Remarquons que si l'on utilise la même correction sur les résultats de (³) (*pl.* 51), compte tenu des variations de granulométrie [*pl.* 58 de (³)], on obtient une valeur de la densité limite constante à ± 1,3 % pour une

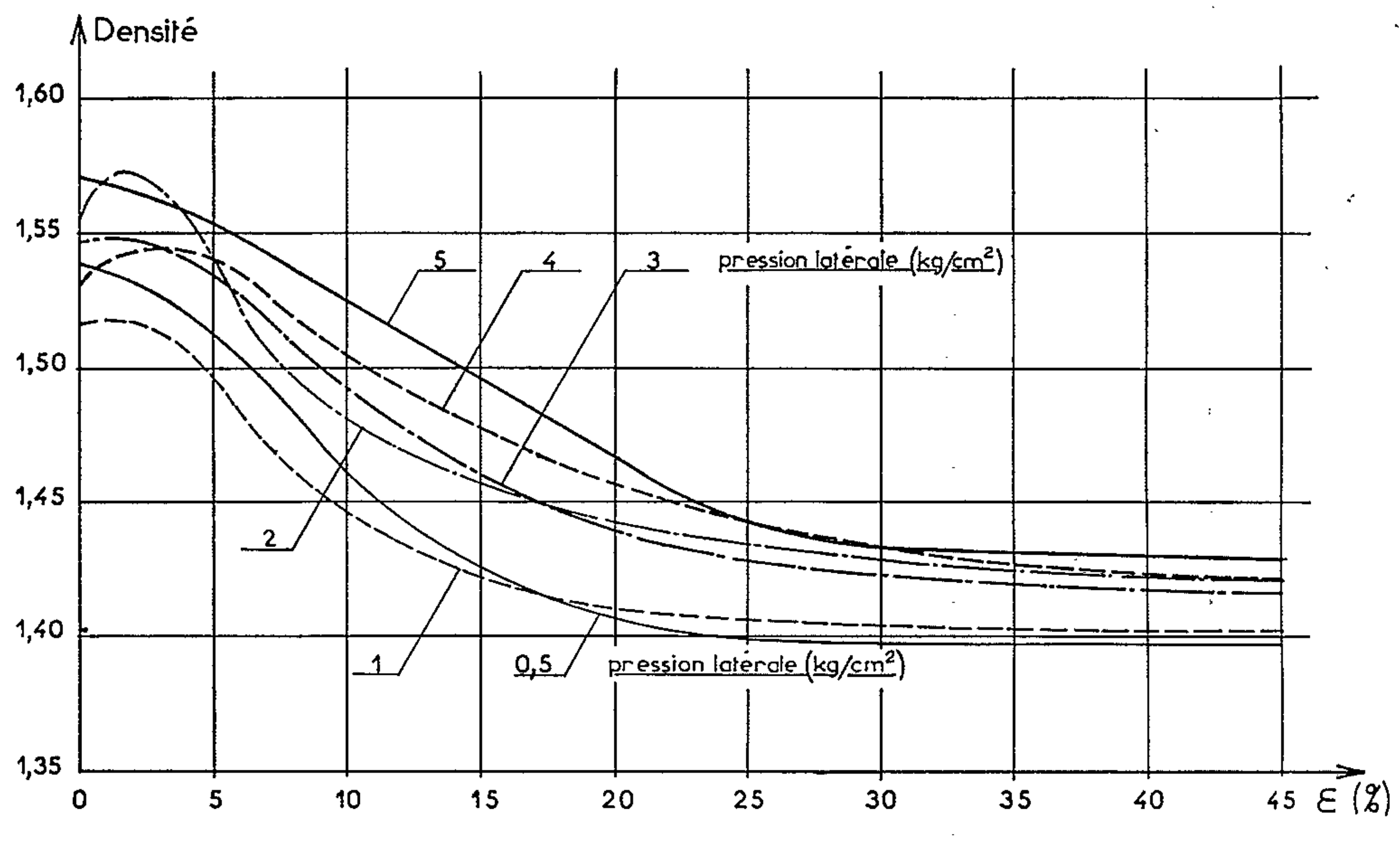


Fig. 4. — Sable calibré (avec correction).

contrainte moyenne inférieure ou égale à 40 kg/cm² ; pour les contraintes supérieures la production d'éléments fins est trop importante et dilate probablement la structure des éléments initiaux.

Compte tenu de la précision de nos mesures, nous avons constaté que la densité limite des matériaux testés dépend de la valeur des contraintes. Mais ces variations sont faibles et l'on peut considérer cette densité comme indépendante des contraintes à ± 1,2 % près, pour une pression latérale ne dépassant pas 5 kg/cm². Remarquons qu'avant la mise en plasticité, la densité subit des variations de l'ordre de 10 %.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(¹) B. Wack, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4436.
(²) J. Biarez, *thèse de Doctorat ès sciences*, Grenoble, 1964.
(³) A. Belot, *thèse de Doctorat de Spécialité*, Grenoble, 1962.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble et Centre de Recherches et d'Essais de Chatou, E. D. F., 46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Une inégalité isopérimétrique pour les membranes vibrantes sur un « trilatère »*. Note (*) de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

Un « trilatère » T (dans le plan ou sur une surface de Riemann) est un domaine de Jordan avec trois points-frontières désignés, qui partagent le contour en trois arcs connexes (« côtés ») a, b, c. On considère les membranes inhomogènes sur T, fixées le long d'un seul côté. La même méthode, reposant sur la représentation conforme, a été appliquée aux « quadrilatères » dans une Note précédente [1].

1. Soit T un « trilatère », de « côtés » a, b, c. (Le sens giratoire abc est supposé positif.) Nous considérons la vibration fondamentale d'une membrane inhomogène sur T, de masse spécifique $\rho(P)$ $(P \in T)$: $\Delta u + \lambda\rho u = 0$; masse totale $M = \iint_T \rho\, dA$, où dA est l'élément d'aire.

Soit λ_a la première valeur propre de cette membrane *fixée le long du côté a, libre le long de b et c*; on définit de même λ_b et λ_c. Nous allons démontrer l'inégalité

(1) $$\left(\frac{1}{\lambda_a}+\frac{1}{\lambda_b}+\frac{1}{\lambda_c}\right)\frac{1}{M} \geqq \frac{3}{\pi} \simeq 0{,}95493.$$

Sur la sphère $x^2+y^2+z^2=R^2$, considérons le trilatère trirectangle $\tilde T$: $x>0$, $y>0$, $z>0$. Appelons $\tilde a$ le côté $x=0$, $\tilde b$ le côté $y=0$, $\tilde c$ le côté $z=0$. La « membrane » homogène ($\rho\equiv 1$) sur $\tilde T$, fixée sur $\tilde c$ seulement, a la fonction propre fondamentale $\tilde u_{\tilde c} = z/R = \cos\theta$ et la première valeur propre $\lambda_{\tilde c} = 2/R^2$. En effet,

$$\Delta\tilde u_{\tilde c} + \frac{2}{R^2}\tilde u_{\tilde c} = \frac{1}{R^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\tilde u_{\tilde c}}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{R^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\tilde u_{\tilde c}}{\partial\varphi^2} + \frac{2}{R^2}\tilde u_{\tilde c} = 0.$$

$\tilde u_{\tilde c}$ s'annule sur $\tilde c$ et sa dérivée normale s'annule sur $\tilde a$ et $\tilde b$, $\tilde u_{\tilde c} > 0$ à l'intérieur de $\tilde T$, c'est donc bien la *première* fonction propre.

On a donc aussi

$$\tilde u_{\tilde a} = \frac{x}{R}, \qquad \tilde u_{\tilde b} = \frac{y}{R}, \qquad \lambda_{\tilde a} = \lambda_{\tilde b} = \frac{2}{R^2},$$

$$\tilde u_{\tilde a}^2 + \tilde u_{\tilde b}^2 + \tilde u_{\tilde c}^2 \equiv 1, \qquad D(\tilde u_{\tilde a}) = D(\tilde u_{\tilde b}) = D(\tilde u_{\tilde c}) = \frac{\pi}{3}.$$

Tous les trilatères (avec même sens giratoire abc) étant conformément équivalents, soit $f(P)$ l'application conforme de $T(a, b, c)$ sur $\tilde T(\tilde a, \tilde b, \tilde c)$. Appelons v_a, v_b, v_c les transplantées dans T des fonctions $\tilde u_{\tilde a}$, $\tilde u_{\tilde b}$, $\tilde u_{\tilde c}$: $v_a(P) = \tilde u_{\tilde a}(f(P))$, etc. On a de nouveau $v_a^2 + v_b^2 + v_c^2 \equiv 1$ dans T; de plus, l'intégrale de Dirichlet étant un invariant conforme,

$$D(v_a) = D(v_b) = D(v_c) = \frac{\pi}{3};$$

d'où, par le principe de Rayleigh :

$$\frac{1}{\lambda_a}+\frac{1}{\lambda_b}+\frac{1}{\lambda_c}\geqq\frac{\iint_T \rho v_a^2\,dA}{D(v_a)}+\frac{\iint_T \rho v_b^2\,dA}{D(v_b)}+\frac{\iint_T \rho v_c^2\,dA}{D(v_c)}=\frac{M}{\frac{\pi}{3}}.$$

C. Q. F. D.

On a l'égalité, notamment, si $T=\tilde{T}$ et si $\rho=$ Cte, car alors

$$\lambda_a=\lambda_b=\lambda_c=\frac{2}{R^2\rho}=\frac{\pi}{M}.$$

L'inégalité (1) *est donc isopérimétrique.*

Remarques. — 1) *Admission de masses réparties sur la frontière* (si toute la masse est sur le côté a, $\lambda_a=\infty$);

2) *Existence d'une répartition de masses extrémale dans tout trilatère* T; ces deux remarques de la Note ([1]) restent valables ici.

2. Quelques exemples de membranes homogènes planes (avec $\rho\equiv 1$, M = aire);

(*a*) *Triangle rectangle isocèle :*

$$(\lambda_a^{-1}+\lambda_b^{-1}+\lambda_c^{-1})\,M^{-1}=\frac{10}{\pi^2}\simeq 1.0132.$$

(*b*) *Rectangle* ABCD, *considéré comme trilatère* $(\widehat{AB},\widehat{BC},\widehat{CDA})$: posons $\beta=(AB/BC)+(BC/AB)\ (\geqq 2)$, nous obtenons

$$(\lambda_a^{-1}+\lambda_b^{-1}+\lambda_c^{-1})\,M^{-1}=\frac{4}{\pi^2}\left(\beta+\frac{1}{\beta}\right)\geqq\frac{10}{\pi^2}\simeq 1{,}0132$$

(avec égalité pour le carré).

(*c*) *Triangle équilatéral de côté* 1 : $\lambda_a=\lambda_b=\lambda_c=$ première valeur propre λ_1 de l'*hexagone régulier de côté* 1, à contour fixé; (1) donne $\lambda_1\leqq 4\pi/\sqrt{3}\simeq 7{,}2552$. Cette borne supérieure est moins précise que celle qui utilise le rayon conforme $\dot{r}$ au centre de l'hexagone [Pólya et Szegö ([2])] : $\lambda_1\leqq j_0^2/\dot{r}^2\simeq 7{,}164$; mais pour appliquer (1) on n'a pas besoin de connaître $\dot{r}$.

λ_1 étant voisin de 7,14, on a $(\lambda_a^{-1}+\lambda_b^{-1}+\lambda_c^{-1})M^{-1}\simeq 0{,}97$ [proche de la borne exacte (1)].

(*d*) *Secteurs de cercle :* $j_0\simeq 2{,}4048$ est le premier zéro de la fonction de Bessel $J_0(x)$; appelons p_α le plus petit x réalisant un maximum de $J_\alpha(x)$; appliquée à un secteur de cercle d'ouverture $\pi/2\alpha$, l'inégalité (1) donne

$$(2)\qquad \frac{3}{4\alpha}-\frac{2}{p_\alpha^2}\leqq\frac{1}{j_0^2}\simeq 0{,}17291.$$

Nous vérifions numériquement :

α =	1	$\frac{3}{2}$	2	3
$\frac{3}{4\alpha}-\frac{2}{p_\alpha^2}\simeq$	0,160	0,170	0,161	0,137

3. MOTIVATION. — Comment trouve-t-on heuristiquement le domaine extrémal pour les membranes homogènes, ici le trilatère sphérique trirectangle $\tilde{T}$, sur lequel repose la démonstration ? Dans ce trilatère extrémal cherché, on doit avoir $\tilde{u}^2_{\tilde{a}} + \tilde{u}^2_{\tilde{b}} + \tilde{u}^2_{\tilde{c}} = \text{Cte}$; d'où, en calculant le laplacien et en utilisant $\Delta\tilde{u}_{\tilde{a}} = -\lambda_{\tilde{a}}\tilde{u}_{\tilde{a}}$, etc.,

$$\text{grad}^2\tilde{u}_{\tilde{a}} - \lambda_{\tilde{a}}\tilde{u}^2_{\tilde{a}} + \text{grad}^2\tilde{u}_{\tilde{b}} - \lambda_{\tilde{b}}\tilde{u}^2_{\tilde{b}} + \text{grad}^2\tilde{u}_{\tilde{c}} - \lambda_{\tilde{c}}\tilde{u}^2_{\tilde{c}} = 0.$$

Au « sommet » $\tilde{C}$ (commun aux côtés $\tilde{a}$ et $\tilde{b}$), on a

$$\tilde{u}_{\tilde{a}} = 0, \qquad \tilde{u}_{\tilde{b}} = 0, \qquad \text{grad}\,\tilde{u}_{\tilde{c}} = \vec{0};$$

donc

$$\text{grad}^2\tilde{u}_{\tilde{a}}(\tilde{C}) + \text{grad}^2\tilde{u}_{\tilde{b}}(\tilde{C}) = \lambda_{\tilde{c}}\tilde{u}^2_{\tilde{c}}(\tilde{C}) > 0.$$

l'un au moins de ces deux gradients est donc différent de zéro en $\tilde{C}$, par exemple $\text{grad}^2\,\tilde{u}_{\tilde{a}}(\tilde{C}) \neq 0$ et $\neq \infty$; $\tilde{a}$ est ligne de niveau de $\tilde{u}_{\tilde{a}}$, $\tilde{b}$ est trajectoire de grad $\tilde{u}_{\tilde{a}}$, donc $\tilde{a} \perp \tilde{b}$ en $\tilde{C}$; de même, les deux autres angles doivent être droits, le trilatère extrémal $\tilde{T}$ doit être trirectangle. Il est, dès lors, naturel d'étudier le trilatère sphérique.

Remarque. — Il suffit de considérer un rectangle arbitrairement long pour s'assurer qu'il n'existe *pas*, pour les « *bilatères* », d'inégalité du type considéré ici et dans la Note (1).

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2299.

(2) G. PÓLYA et G. SZEGÖ, *Isoperimetric inequalities in mathematical physics*, Princeton University Press, 1951, p. 97-98.

(*E. T. H., Zimmer* 20 *d*, 8006 *Zürich, Suisse.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorème de Goldberg-Sachs et espaces à connexion conforme.* Note (*) de M. **Michel Chevalier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Le théorème de Goldberg-Sachs généralisé au sens de Robinson et Schild est démontré en utilisant la technique des espaces à connexion conforme due à E. Cartan. A la connexion riemannienne donnée est associée la connexion conforme normale correspondante.

1. Soit, dans un espace-temps V_4, une congruence de courbes de vecteur tangent isotrope $\vec{k}$ supposée géodésique et à distorsion nulle :

$$(1.1)\qquad \begin{cases} k^\rho \nabla_\rho k_\alpha = \tau k_\alpha & (\tau \text{ scalaire}); \\ \nabla_\rho k_\sigma (\nabla^\rho k^\sigma + \nabla^\sigma k^\rho) = \tau^2 + (\nabla_\rho k^\rho - \tau)^2. \end{cases}$$

En posant

$$2\lambda_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - \frac{R}{6} g_{\alpha\beta}; \qquad A_{\alpha\beta} = (\nabla_\rho \lambda_{\alpha\beta} - \nabla_\beta \lambda_{\alpha\rho}) k^\rho,$$

où $R_{\alpha\beta}$ désigne le tenseur de Ricci, nous supposerons que

$$(1.2)\qquad \begin{cases} k^\rho A_{\rho\alpha} = \chi k_\alpha & (\chi \text{ scalaire}); \\ A_{\rho\sigma}(A^{\rho\sigma} + A^{\sigma\rho}) = \chi^2 + (A_\rho{}^\rho - \chi)^2. \end{cases}$$

Nous allons démontrer le théorème ([1]) :

Théorème. — *Si les conditions* (1.1) *et* (1.2) *sont vérifiées le tenseur de Weyl de l'espace admet* $\vec{k}$ *comme vecteur caractéristique d'ordre au moins égal à* 2, *soit si* $C_{\alpha\beta\lambda\mu}$ *désigne ce tenseur :*

$$(1.3)\qquad \begin{cases} C_{\alpha\rho\beta\sigma} k^\rho k^\sigma = 2\alpha k_\alpha k_\beta, \\ C^*_{\alpha\rho\beta\sigma} k^\rho k^\sigma = 2\beta k_\alpha k_\beta. \end{cases}$$

Dans cet énoncé, hypothèse et conclusion sont invariantes par transformation conforme. En effet, il en est ainsi pour (1.1) et (1.3) et l'on peut démontrer que ces deux relations entraînent (1.2). Nous allons d'abord rappeler les notions de connexion conforme et de connexion conforme normale ([2]).

2. D'une manière générale, soit $M \in V_4$ et considérons dans l'espace conforme attaché à T_M un repère formé du point M, des sphères (au sens de la métrique de Minkowski) M_α passant par M, et de M′ le second point d'intersection des M_α, on supposera :

$$(2.1)\qquad M.M_\alpha = M'.M_\alpha = 0; \qquad M.M' = 1; \qquad M_\alpha . M_\beta = g_{\alpha\beta} \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4).$$

Une connexion conforme est définie par les formes de Pfaff suivantes : $\omega_0{}^0$, ω^α, $\omega_\alpha{}^0$, $\omega_\alpha{}^\beta$ telles que, avec des notations évidentes :

$$\begin{aligned} \nabla M &= \omega_0{}^0 M + \omega^\alpha M_\alpha; \\ \nabla M_\alpha &= \omega_\alpha{}^0 M - \omega_\alpha M' + \omega_\alpha{}^\rho M_\rho; \\ \nabla M' &= -\omega_0{}^0 M' - \omega^{\alpha 0} M_\alpha; \\ dg_{\alpha\beta} &= \omega_{\alpha\beta} + \omega_{\beta\alpha}. \end{aligned}$$

La courbure de la connexion est donnée par les 2-formes : $\Omega_0{}^0$, Ω^α, $\Omega_\alpha{}^0$, $\Omega_\alpha{}^\beta$:

$$d\omega_0{}^0 = \omega^\rho \wedge \omega_\rho{}^0 + \Omega_0{}^0,$$

(2.2) $$d\omega^\alpha = \omega_0{}^0 \wedge \omega^\alpha + \omega^\rho \wedge \omega_\rho{}^\alpha + \Omega^\alpha;$$

(2.3) $$d\omega_\alpha{}^\beta = \omega_\alpha \wedge \omega^{\beta 0} - \omega^\beta \wedge \omega_\alpha{}^0 - \omega_\alpha{}^\rho \wedge \omega_\rho{}^\beta + \Omega_\alpha{}^\beta,$$

$$d\omega_\alpha{}^0 = \omega_\alpha{}^0 \wedge \omega_0{}^0 + \omega_\alpha{}^\rho \wedge \omega_\rho{}^0 + \Omega_\alpha{}^0.$$

Dans V_4 variété riemannienne donnée, soit $\{\vec{e}_\alpha\}$ un repère de T_M $(\vec{e}_\alpha . \vec{e}_\beta = g_{\alpha\beta})$, dans la suite nous ne ferons usage que des repères conformes adaptés à $\{\vec{e}_\alpha\}$ formés du point M, du plan à l'infini et des sphères M_α (supposées telles que $M_\alpha . M_\beta = g_{\alpha\beta}$) qui géométriquement sont les 3-plans orthogonaux aux vecteurs $\vec{e}_\alpha$. Dans une telle base la connexion conforme normale est définie d'une façon unique en supposant :

1° Que $\{\omega^\alpha\}$ est le corepère dual de $\{\vec{e}_\alpha\}$ et que $\omega_0{}^0 = 0$;

2° $\Omega^\alpha = \Omega_0{}^0 = 0$;

3° Si $\Omega_\alpha{}^\beta = 1/2\, C_\alpha{}^\beta{}_{\rho\sigma} \omega^\rho \wedge \omega^\sigma$, on a $C_\alpha{}^\rho{}_{\beta\rho} = 0$.

D'après (2.2) les $\omega_\alpha{}^\beta$ sont les formes de connexion riemannienne dans le repère $\{\vec{e}_\alpha\}$; d'après (2.3) et 3° : $C_\alpha{}^\beta{}_{\lambda\mu}$ est le tenseur de Weyl et

$$\omega_\alpha{}^0 = \lambda_{\alpha\rho} \omega^\rho; \qquad \omega_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta\rho} \omega^\rho;$$

(2.4) $$\overset{*}{\Omega}_{\alpha\rho} \wedge \omega^\rho = 0 \qquad \left(\overset{*}{\Omega}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \eta_{\alpha\beta\rho\sigma} \Omega^{\rho\sigma} \right).$$

Les « identités de Bianchi » de la connexion conforme normale s'écrivent :

$$\omega^\rho \wedge \Omega_\rho{}^0 = 0,$$

(2.5) $$\omega^\rho \wedge \Omega_\rho{}^\alpha = 0;$$

(2.6) $$d\Omega_\alpha{}^\beta + \omega^\beta \wedge \Omega_\alpha{}^0 - \omega_\alpha \wedge \Omega^{\beta 0} + \omega_\rho{}^\beta \wedge \Omega_\alpha{}^\rho - \omega_\alpha{}^\rho \wedge \Omega_\rho{}^\beta = 0,$$

$$d\Omega_\alpha{}^0 + \omega_0{}^0 \wedge \Omega_\alpha{}^0 + \omega_\rho{}^0 \wedge \Omega_\alpha{}^\rho - \omega_\alpha{}^\rho \wedge \Omega_\rho{}^0 = 0.$$

3. Soit $\{\vec{e}_\alpha\}$ un repère quasi orthonormé de $T_M \left(\vec{e}_4 = \vec{k},\ \vec{e}_4 . \vec{e}_1 = 1,\ \vec{e}_2 . \vec{e}_2 = -1,\ \vec{e}_3 . \vec{e}_3 = -1\right.$, tous les autres $g_{\alpha\beta}$ sont nuls$\left.\right)$, la propriété (1.1) se traduit en termes de coefficients de rotation de Ricci par

$$\gamma_{244} = \gamma_{344} = \gamma_{243} + \gamma_{342} = \gamma_{242} - \gamma_{243} = 0.$$

En calculant la dérivée covariante de la 1-forme tensorielle $\omega_\alpha{}^0$:

$$\nabla \omega_\alpha{}^0 = d\omega_\alpha{}^0 - \omega_\alpha{}^\rho \wedge \omega_\rho{}^0 = \Omega_\alpha{}^0 = \frac{1}{2} A_\alpha{}^0{}_{\rho\sigma} \omega^\rho \wedge \omega^\sigma$$

$$= \nabla (\lambda_{\alpha\sigma} \omega^\sigma) = \frac{1}{2} (\nabla_\rho \lambda_{\alpha\sigma} - \nabla_\sigma \lambda_{\alpha\rho}) \omega^\rho \wedge \omega^\sigma.$$

Donc la condition (1.2) peut s'écrire :

(3.1) $$A_4{}^0{}_{43} = A_4{}^0{}_{42} = A_2{}^0{}_{43} + A_3{}^0{}_{42} = A_2{}^0{}_{42} - A_3{}^0{}_{43} = 0$$

Les équations (2.3), (2.6) utiles pour la démonstration sont

$$(3.2)\qquad \begin{cases} \Omega_{24} = \omega^1 \wedge \omega_2^0 + \omega^2 \wedge \omega_4^0 + d\omega_{24} + \omega_{14} \wedge \omega_{24} + \omega_{23} \wedge \omega_{34}, \\ \Omega_{34} = \omega^1 \wedge \omega_3^0 + \omega^3 \wedge \omega_4^0 + d\omega_{34} + \omega_{14} \wedge \omega_{34} - \omega_{23} \wedge \omega_{24}; \end{cases}$$

$$(3.3)\qquad \begin{cases} d\Omega_{24} = -\Omega_2^0 \wedge \omega^1 - \Omega_4^0 \wedge \omega^2 + \Omega_{23} \wedge \omega_{34} - \Omega_{34} \wedge \omega_{23} + \Omega_{14} \wedge \omega_{24} - \Omega_{24} \wedge \omega_{14}, \\ d\Omega_{34} = -\Omega_3^0 \wedge \omega^1 - \Omega_4^0 \wedge \omega^3 - \Omega_{23} \wedge \omega_{24} + \Omega_{24} \wedge \omega_{23} + \Omega_{14} \wedge \omega_{34} - \Omega_{34} \wedge \omega_{14}. \end{cases}$$

4. Nous supposerons d'abord $(\gamma_{242})^2 + (\gamma_{243})^2 \neq 0$. La direction $\vec{e}_4$ étant fixée, il existe une direction isotrope $\vec{e}_1$ unique telle que

$$(4.1)\qquad \omega_{24} \wedge \omega^3 + \omega_{34} \wedge \omega^2 = \omega_{24} \wedge \omega^2 - \omega_{34} \wedge \omega^3 = 0.$$

Le repère est alors déterminé à la transformation près :

$$(4.2)\qquad \vec{e}'_4 = \rho\, \vec{e}_4, \qquad \vec{e}'_1 = \rho^{-1} \vec{e}_1, \qquad \vec{e}'_2 + i\vec{e}'_3 = e^{i\theta}(\vec{e}_2 + i\vec{e}_3).$$

a. $\vec{e}_4$ est vecteur caractéristique du tenseur de Weyl. A l'aide de (4.1), (3.2), il vient :

$$\begin{aligned} \Omega_{24} \wedge \omega^3 + \Omega_{34} \wedge \omega^2 &= \omega^1 \wedge (\omega_2^0 \wedge \omega^3 + \omega_3^0 \wedge \omega^2) + d\omega_{24} \wedge \omega^3 + d\omega_{34} \wedge \omega^2 \\ &= \omega^1 \wedge (\omega_2^0 \wedge \omega^3 + \omega_3^0 \wedge \omega^2) + \omega_{24} \wedge d\omega^3 + \omega_{34} \wedge d\omega^2; \end{aligned}$$

$$(4.3)\qquad \Omega_{24} \wedge \omega^3 + \Omega_{34} \wedge \omega^2 = \omega^1 \wedge (\omega_2^0 \wedge \omega^3 + \omega_3^0 \wedge \omega^2 - \omega_{24} \wedge \omega_{31} - \omega_{34} \wedge \omega_{21});$$

$$(4.4)\qquad \begin{aligned} (\Omega_{24} \wedge \omega^3 + \Omega_{34} \wedge \omega^2) \wedge \omega^1 &= 0, \\ (\Omega_{24} \wedge \omega^3 - \Omega_{34} \wedge \omega^2) \wedge \omega^1 &= 0, \end{aligned}$$

la dernière relation découlant de (2.4). On aboutit donc (en faisant un calcul analogue pour $\Omega_{24} \wedge \omega^2 - \Omega_{34} \wedge \omega^3$), aux équations

$$C_{2424} = C_{3434} = C_{2434} = 0.$$

b. $C_{2441} = C_{3441} = 0$: Nous raisonnerons par l'absurde en supposant que ces deux quantités ne sont pas simultanément nulles en M; il en est de même d'après la continuité dans un voisinage de M, or par le changement (4.2), on voit qu'il existe un repère tel que :

$$(4.5)\qquad C_{3441} = 1, \qquad C_{2441} = 0.$$

Remarquons d'abord que les équations (2.4), (2.5) entraînent :

$$\begin{gathered} C_{3423} + C_{2441} = C_{2423} - C_{3441} = 0, \\ (\Omega_{24} \wedge \omega^3 + \Omega_{34} \wedge \omega^2) \wedge \omega^4 = (\Omega_{24} \wedge \omega^2 - \Omega_{34} \wedge \omega^3) \wedge \omega^4 = 0. \end{gathered}$$

En utilisant (4.3) et (4.5), il vient successivement :

$$(4.6)\qquad \begin{aligned} \Omega_{24} \wedge \omega^3 + \Omega_{34} \wedge \omega^2 &= \omega^4 \wedge \omega^1 \wedge \omega^2 \\ &= \omega^1 \wedge (\omega_2^0 \wedge \omega^3 + \omega_3^0 \wedge \omega^2 - \omega_{24} \wedge \omega_{31} - \omega_{34} \wedge \omega_{21}), \end{aligned}$$

$$d\Omega_{24} \wedge \omega^3 + d\Omega_{34} \wedge \omega^2 + \Omega_{24} \wedge d\omega^3 + \Omega_{34} \wedge d\omega^2 = d(\omega^4 \wedge \omega^1 \wedge \omega^2).$$

En remplaçant, dans la dernière équation, les $d\omega^\alpha$ par (2.2), $d\Omega_{24}\, d\Omega_{34}$ par (3.3) et en utilisant (3.1), on obtient

$$(4.7)\qquad \gamma_{143} - \gamma_{232} = 0.$$

On a, d'autre part, d'après (4.5) :

$$d(\Omega_{24} \wedge \omega^1) = d(\omega^2 \wedge \omega^3 \wedge \omega^1) = d\Omega_{24} \wedge \omega^1 + \Omega_{24} \wedge d\omega^1; \tag{4.8}$$

à l'aide de (3.3) il apparaît, entre autres, dans $d\Omega_{24} \wedge \omega^1$, le terme :

$$(\Omega_{23} \wedge \omega_{34} + \Omega_{14} \wedge \omega_{24}) \wedge \omega^1 = -\gamma_{242}(\Omega_{14} \wedge \omega^1 \wedge \omega^2 + \Omega_{23} \wedge \omega^1 \wedge \omega^3) + \gamma_{243}(\Omega_{23} \wedge \omega^1 \wedge \omega^2 - \Omega_{14} \wedge \omega^1 \wedge \omega^3),$$

soit, d'après (2.4), (2.5) et (4.5),

$$-2\gamma_{242}\omega^4 \wedge \omega^1 \wedge \omega^2 \wedge \omega^3;$$

(4.8) donne alors, en remplaçant $d\omega^\alpha$ par leurs expressions (2.2) :

$$\gamma_{144} + 4\gamma_{242} = 0. \tag{4.9}$$

De même, en calculant $d(\Omega_{24} \wedge \omega^2 - \Omega_{34} \wedge \omega^3)$ et $d(\Omega_{34} \wedge \omega^1)$:

$$\gamma_{142} + \gamma_{233} = 0; \qquad \gamma_{234} + 4\gamma_{243} = 0. \tag{4.10}$$

Les formules (4.7), (4.9) et (4.10) sont équivalentes à :

$$d(\omega^1 \wedge (\omega^2 + i\omega^3)) = 5\omega^4 \wedge \omega^1 \wedge (\omega_{24} + i\omega_{34}). \tag{4.11}$$

Différentions extérieurement cette relation; en faisant apparaître Ω_{24} et Ω_{34} par (3.2) et en utilisant (4.5), (4.6), (4.7), (4.10) et $\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}$, il vient une contradiction.

5. Supposons maintenant : $\gamma_{242} = \gamma_{243} = 0$, on a

$$\omega_{24} \wedge \omega^1 = \omega_{34} \wedge \omega^1 = 0; \tag{5.1}$$

$$0 = d\omega_{24} \wedge \omega^1 - \omega_{24} \wedge d\omega^1 = d\omega_{24} \wedge \omega^1. \tag{5.2}$$

On en déduit, à l'aide de (3.2), la relation (4.4). Le *a* est donc encore vérifié. Le *b* se démontre suivant le même principe que précédemment, la relation analogue de (4.11) s'écrit alors :

$$d(\omega^1 \wedge (\omega^2 + i\omega^3)) = 5\omega^2 \wedge \omega^3 \wedge (\omega_{34} - i\omega_{24}).$$

Par différentiation extérieure, en faisant apparaître Ω_{34} par (3.2) et en utilisant

$$\Omega_{24} \wedge \omega^1 = \omega^2 \wedge \omega^3 \wedge \omega^1 = \omega^2 \wedge \omega_4^0 \wedge \omega^1,$$

on obtient une contradiction.

Remarque. — Dans ce cas particulier, les relations

$$\Omega_{24} \wedge \omega^1 = \Omega_{34} \wedge \omega^1 = 0$$

donnent à l'aide de (3.2), (5.1) et (5.2) la propriété tensorielle :

$$R_{\alpha\rho} k^\rho = \sigma k_\alpha \qquad (\sigma \text{ scalaire}).$$

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) *Voir* ROBINSON et SCHILD, *J. Math. Phys.*, 4, 1963, p. 484.

(2) *Voir* É. CARTAN, *Œuvres complètes*, III, p. 767.

(*Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

ACOUSTIQUE. — *Sur la dispersion d'une onde de surface dans des gaz stratifiés.* Note (*) de MM. **Pierre Tournois, Jean Berthéas** et **Jean-Louis Vernet**, présentée par M. Maurice Ponte.

Une onde de surface peut se propager dans une structure stratifiée formée d'une couche d'un gaz lourd et d'une base d'un gaz léger. En négligeant l'influence de la membrane de séparation des gaz, les courbes de dispersion sont analogues aux courbes de dispersion des ondes de Love dans les solides [(1), (2), (3)].

On a vérifié, sur un montage concret, l'existence de ces ondes et l'on a mesuré le temps de retard de groupe en fonction de la fréquence dans la zone de dispersion liée au montage.

On peut utiliser ces ondes pour comprimer des impulsions longues de type sonar modulées linéairement en fréquence.

1. On considère une structure gazeuse stratifiée (*fig.* 5) formée d'une « couche » M_2 de gaz lourd et d'une « base » M_1 de gaz léger. La couche est limitée dans le plan $y = -e$ par une paroi rigide, et dans le plan $y = 0$ par une membrane étanche infiniment mince de rigidité nulle. La base remplit le demi-espace $y > 0$.

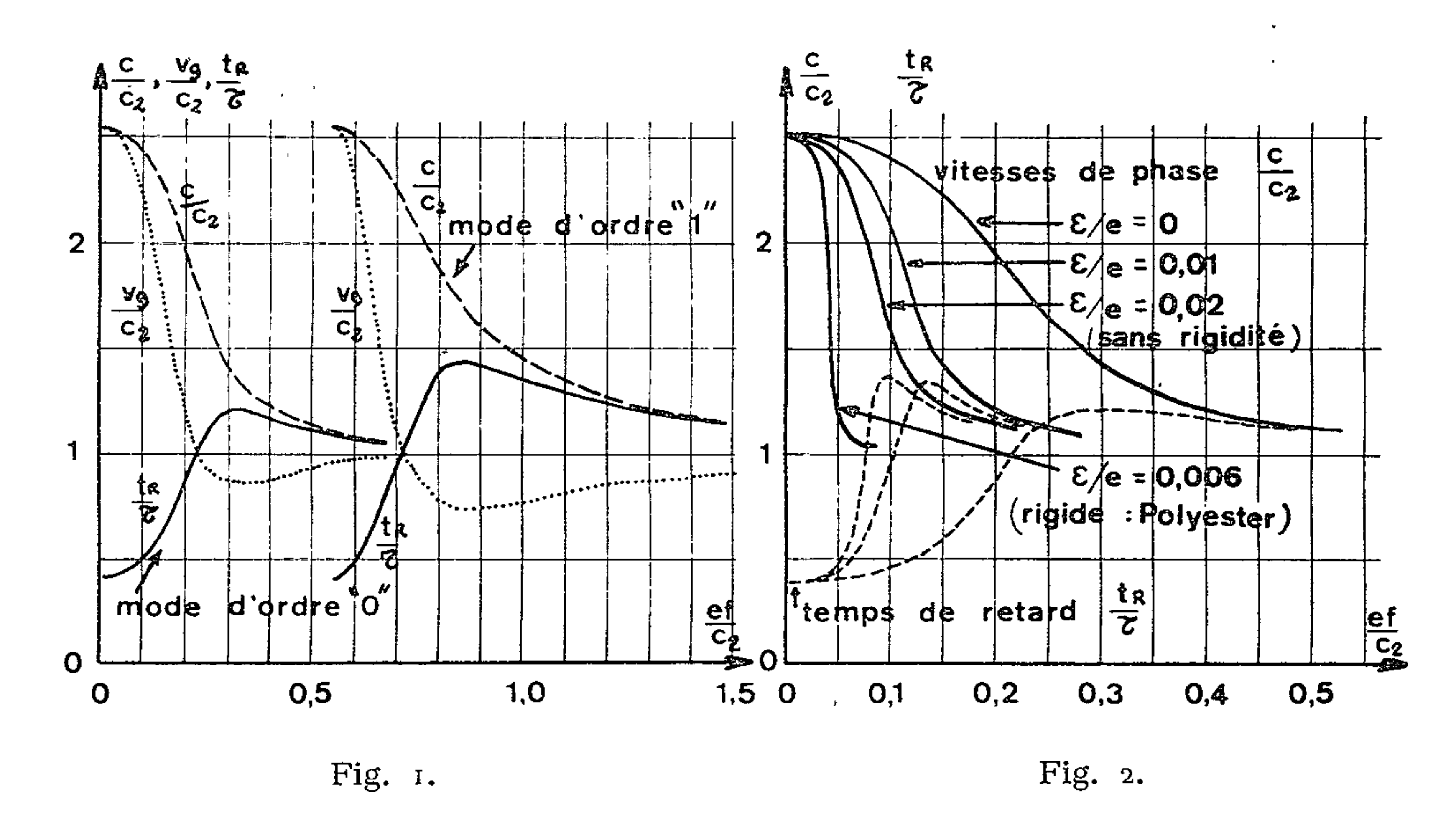


Fig. 1. Fig. 2.

Une onde de surface, dont le potentiel scalaire Φ est représenté sur la figure 5, peut se propager dans cette structure.

Si ω et f sont la pulsation et la fréquence; si ρ_1, C_1, k_1 sont respectivement la masse spécifique, la vitesse de phase et le nombre d'ondes ω/C_1 des ondes acoustiques dans la base M_1; si ρ_2, C_2, k_2 sont les mêmes paramètres dans la couche M_2; si C et k sont la vitesse de phase et le nombre d'ondes ω/C de l'onde de surface cherchée; enfin si α_1 et α_2 sont données par

$$\alpha_1^2 = k^2 - k_1^2 \qquad \text{et} \qquad \alpha_2^2 = k_2^2 - k^2,$$

la relation de dispersion, relative à cette onde de surface, s'écrit en tenant compte des conditions aux limites (annulation dans le plan $y = -e$, du déplacement des molécules normal à la paroi rigide; continuité, dans le plan $y = 0$, de la pression et du déplacement normal au dioptre) :

$$\frac{\alpha_1}{\rho_1} = \frac{\alpha_2}{\rho_2} \operatorname{tg}(\alpha_2 e). \tag{1}$$

Cette relation est identique à la relation de dispersion relative aux ondes de Love dans les solides (1) à condition de changer $1/\rho_1$ en μ_1 et $1/\rho_2$ en μ_2. La courbe des variations, en fonction de la fréquence, du temps de retard t_R, défini comme le rapport de la distance x de parcours de l'onde à la vitesse de groupe v_g, va donc présenter une partie linéaire importante (2) qu'on pourra utiliser pour résoudre certains problèmes de compression d'impulsions [(4), (5)].

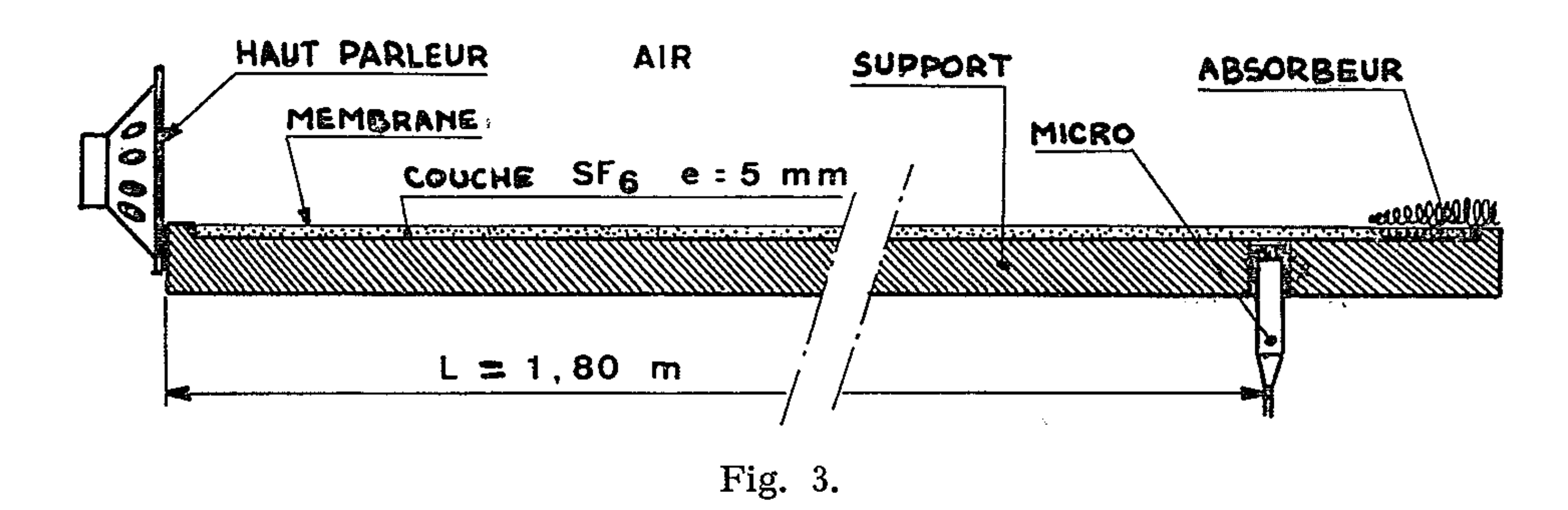


Fig. 3.

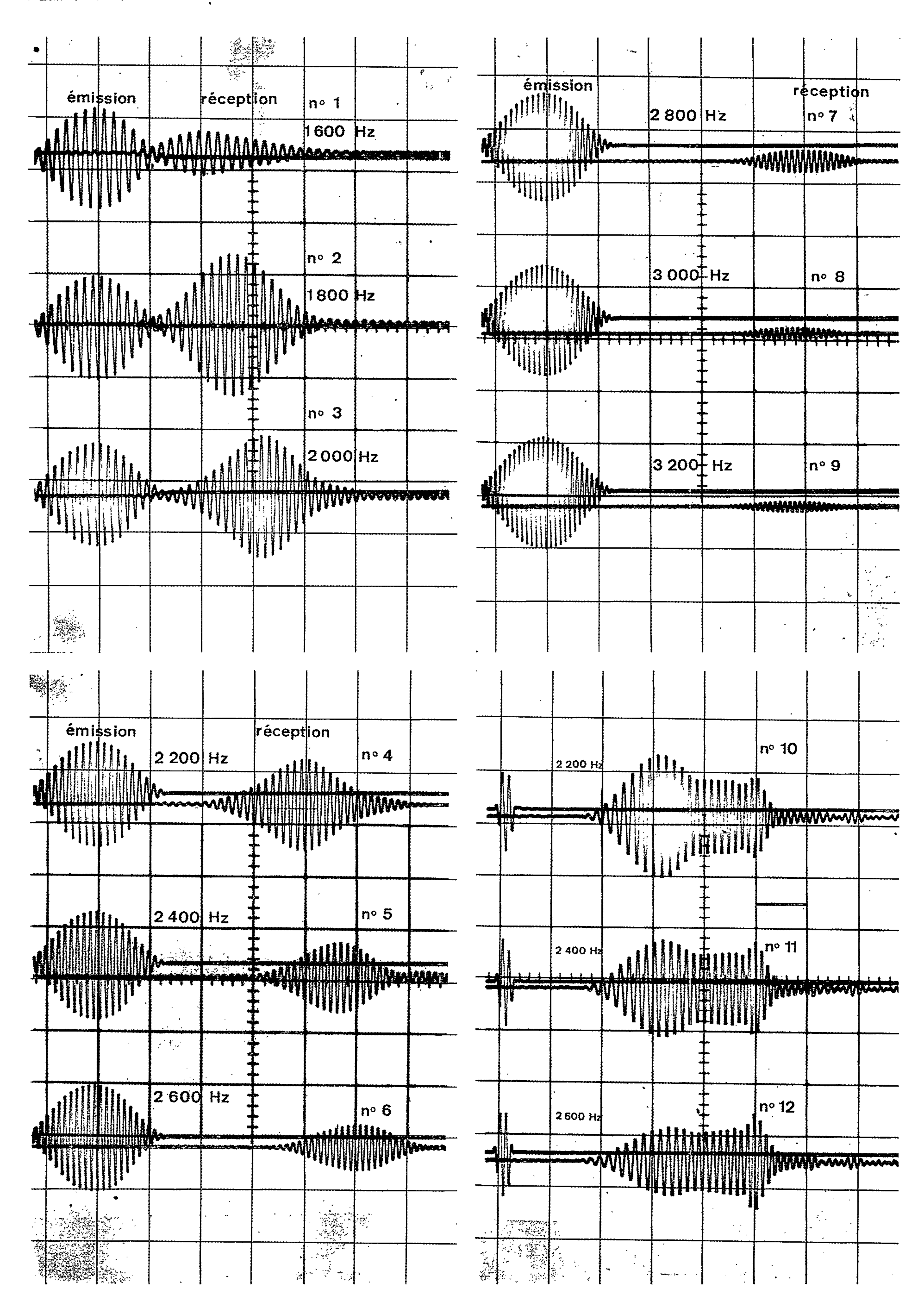
Étant donné les vitesses de phase mises en jeu, alors que l'onde de Love permet de comprimer des impulsions courtes (3) dont l'excursion en fréquence est importante (impulsions de type radar), cette onde de surface sera plus appropriée à comprimer des impulsions longues dont l'excursion en fréquence est faible (impulsions de type sonar).

La figure 1 présente les courbes C/C_2, v_g/C_2 et t_R/τ ($\tau = x/C_2$), en fonction du paramètre de fréquence normalisé : ef/C_2 pour une couche d'hexafluorure de soufre (SF_6) et une base d'air et pour les modes d'ordre 0 et 1.

2. En fait, la membrane étanche qui réalise le dioptre de séparation des gaz possède une épaisseur ε, une masse spécifique ρ_m, une vitesse de phase des ondes longitudinales C_m et une vitesse de phase des ondes transversales C'_m liée à sa rigidité.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Impulsions émises et impulsions reçues
après propagation en ondes de surface dans la structure de la figure 3.


émission
réception
n° 1
1600 Hz
n° 2
1800 Hz
n° 3
2000 Hz
émission
réception
2 800 Hz
n° 7
3 000 Hz
n° 8
3 200 Hz
n° 9
émission
réception
2 200 Hz
n° 4
2 400 Hz
n° 5
2 600 Hz
n° 6
2 200 Hz
n° 10
2 400 Hz
n° 11
2 600 Hz
n° 12

Pour une membrane dont la rigidité serait nulle ($C'_m = 0$), si

$$C_2 < C < C_1 < C_m, \qquad k_m = \frac{\omega}{C_m} \qquad \text{et} \qquad \alpha_m^2 = k^2 - k_m^2,$$

on peut établir la nouvelle relation de dispersion

$$(2) \qquad \frac{\alpha_1}{\rho_1} = \frac{\dfrac{\alpha_2}{\rho_2}\,\mathrm{tg}\,(\alpha_2 e) - \dfrac{\alpha_m}{\rho_m}\,\mathrm{th}\,(\alpha_m \varepsilon)}{1 - \left[\dfrac{\rho_m}{\alpha_m}\,\mathrm{th}\,(\alpha_m \varepsilon)\right]\left[\dfrac{\alpha_2}{\rho_2}\,\mathrm{tg}\,(\alpha_2 e)\right]}.$$

Pour une membrane de très forte rigidité telle que $C_2 < C < C_1 \ll C'_m < C_m$, si $k'_m = \omega / C'_m$ et $\alpha'^2_m = k^2 - k'^2_m$, on peut établir la relation de dispersion

$$(3) \qquad \frac{\alpha_1}{\rho_1} = \frac{\dfrac{\alpha_2}{\rho_2}\,\mathrm{tg}\,(\alpha_2 e)}{1 - \left[\dfrac{8 C'^4_m}{C^4}\,\dfrac{\rho_m}{\alpha_m}\,\mathrm{th}\,\varepsilon\left(\dfrac{\alpha_m - \alpha'_m}{2}\right)\right]\left[\dfrac{\alpha_2}{\rho_2}\,\mathrm{tg}\,(\alpha_2 e)\right]}.$$

L'étude de la relation (2) pour le système de gaz SF_6-air, pour $\rho_2/\rho_m = 6{,}16 \cdot 10^{-3}$ et $\varepsilon/e = 0{,}01$ et $0{,}02$ ainsi que celle de la relation (3)

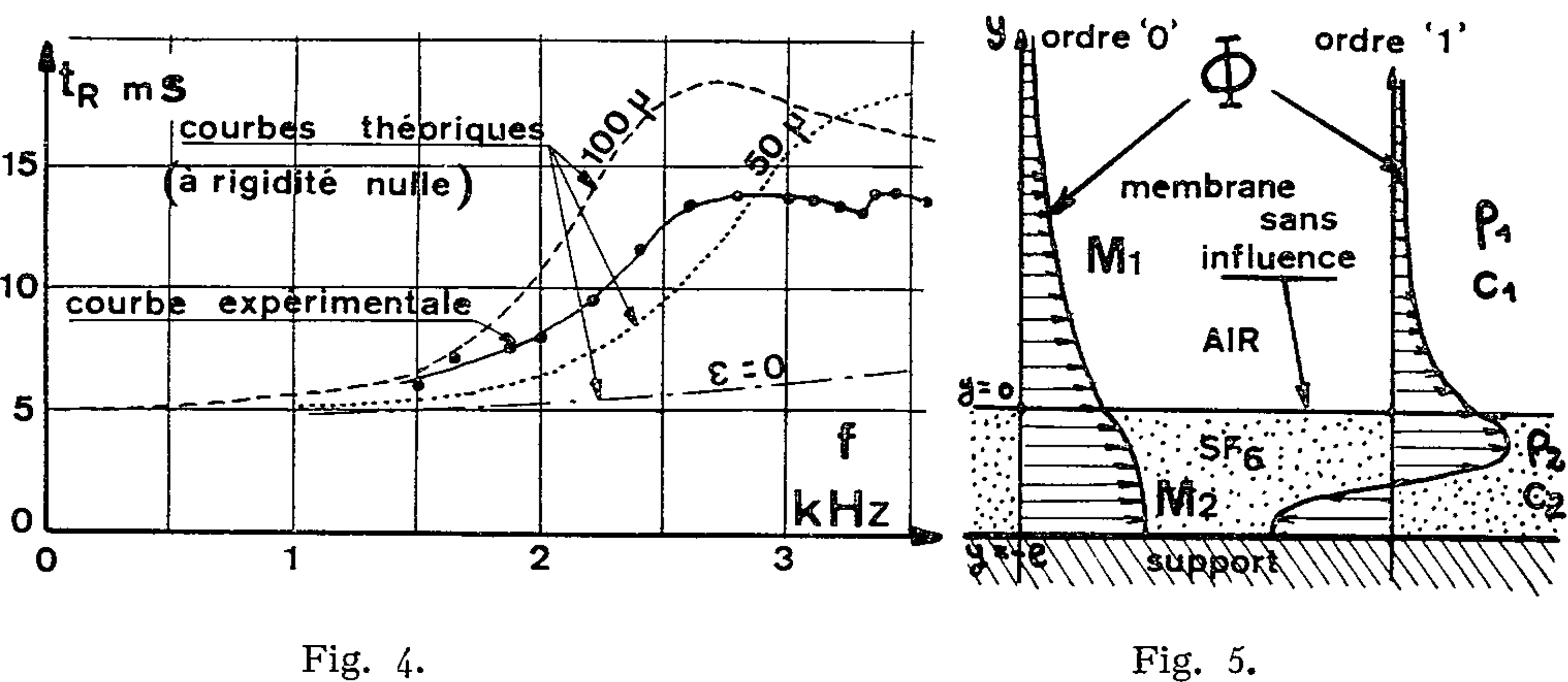


Fig. 4. Fig. 5.

pour le même système de gaz pour $\rho_2/\rho_m = 4{,}75 \cdot 10^{-3}$, $C'_m/C_2 = 8{,}3$, $C_m/C_2 = 17{,}4$ et $\varepsilon/e = 0{,}006$ souligne bien l'intérêt que présente une membrane de rigidité faible (*fig.* 2). Ces relations montrent, d'autre part, qu'en augmentant la pression des gaz, l'influence de l'épaisseur de la membrane diminue.

3. Des mesures ont été effectuées à des fréquences comprises entre 1500 et 4 000 Hz sur le montage expérimental de la figure 3.

La couche gazeuse est constituée d'une épaisseur de 5 mm de SF_6 limitée, d'une part par une paroi rigide d'aluminium, et d'autre part, par une membrane de caoutchouc très souple dont l'épaisseur est comprise entre 50 et 100 μ.

La base est constituée par l'air ambiant.

La largeur de la structure est limitée à 60 mm par des parois métalliques verticales; la longueur utile entre l'émetteur (haut-parleur de 60 mm de

diamètre) et le récepteur (microphone à condensateur variable de 13 mm de diamètre) est de 1,80 m.

Pour mesurer le temps de retard de groupe, on amène l'impulsion fine de déclenchement d'un compteur sur le maximum de l'impulsion longue émise (impulsion gaussienne de 14 ms de longueur), puis sur le maximum de l'impulsion reçue.

4. Les résultats des mesures de temps de retard sont portés sur la figure 4 et sont comparés aux courbes théoriques relatives à une membrane de caoutchouc dont l'épaisseur est de 50 et de 100 μ, et dont la rigidité serait nulle.

Les neuf premières photographies de la planche I montrent, pour diverses fréquences, les impulsions longues de 7 ms émises et les impulsions reçues après propagation en onde de surface dans la structure.

Sur les trois dernières photographies de la planche I, une impulsion courte de 1,5 ms est émise. Son spectre est suffisamment large pour qu'il intéresse toute la partie dispersive de la courbe du temps de retard. Une impulsion longue, modulée en fréquence, est reçue après propagation en ondes de surface et l'on constate, sur cette impulsion, que les fréquences les plus basses arrivent bien les premières.

Le mécanisme inverse qui consiste à émettre dans la structure l'impulsion longue dont la modulation en fréquence est l'opposée de la modulation représentée sur les trois dernières photographies, permet de recueillir une impulsion courte de même longueur que l'impulsion émise sur ces photographies.

5. Dans de prochaines expériences, les gaz seront mis sous pression dans le but de diminuer l'influence de la membrane et d'augmenter, ainsi, sur l'axe des fréquences, la bande de linéarité du temps de retard.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) EWING, JARDETZKY et PRESS, *Elastic Waves in layered Media*, Mc Graw Hill Book Company, 1957, p. 205.

(2) P. TOURNOIS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2081.

(3) P. TOURNOIS, H. JOUFFROY et M. DUBOIS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1611.

(4) J. R. KLAUDER et coll., *Bell Syst. Techn. J.*, juillet 1960, p. 745.

(5) P. TOURNOIS, *Ann. Radioélectr.*, 19, n° 78, octobre 1964, p. 267.

(*Compagnie Générale de Télégraphie Sans Fil, Département d'Électro-Acoustique, chemin des Travails, Cagnes-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'évolution dans le temps de la répartition des potentiels dans les papiers de mica soumis à un échelon de tension.* Note (*) de MM. **Alain Faure**, **Robert Lacoste** et **Henri Martinot**, transmise par M. Léopold Escande.

A partir d'un modèle où les paillettes de mica sont considérées comme des ellipsoïdes en suspension dans un liant, on peut écrire l'expression du potentiel en tous points d'une feuille de papier de mica. On constate que, lors de l'application d'un échelon de tension, ce potentiel varie exponentiellement, la constante de temps correspondante pouvant être déduite de la courbe de variations du courant d'absorption du matériau.

On désigne sous les termes de « papier de mica » un isolant constitué de paillettes de mica très finement divisées, enrobées d'un liant, résine naturelle ou synthétique. Des observations au microscope polarisant, mettant en évidence la différence entre le mica cristallisé et le milieu amorphe qui l'entoure, ont montré que les paillettes présentaient, en moyenne, une surface de quelques dixièmes de millimètre carré et une épaisseur de quelques microns. Leur distribution au sein du liant paraît quelconque, mais elles subissent une orientation privilégiée provenant du calandrage.

L'ensemble de ces considérations indique qu'il est impensable de mesurer directement les différences de potentiel aux bornes des deux constituents, comme cela avait pu être réalisé, au moyen de sondes, pour le mica-folium [([1]), ([2])]. Nous allons montrer que, par contre, on peut trouver l'expression théorique de la loi d'évolution des potentiels en chaque point et évaluer expérimentalement la rapidité de leur variation, en assimilant l'isolant composite à des ellipsoïdes identiques, de facteur de permittivité complexe ε_M^*, de pouvoir inducteur spécifique ε_M et de conductivité σ_M, baignant dans un milieu caractérisé par les valeurs ε_L^*, ε_L et σ_L de ces mêmes grandeurs. R. W. Sillars a donné ([3]) les expressions du potentiel dans le système élémentaire formé d'un seul ellipsoïde centré à l'origine et placé dans un diélectrique indéfini où règne, assez loin de la zone perturbée, un champ uniforme parallèle à l'un des axes. Étendant ses résultats à N systèmes identiques, assemblés de façon à reconstituer le papier de mica, nous pouvons écrire comme suit les potentiels au sein de chacun des constituants :

— Dans le liant :

$$(1) \qquad V_L = \sum_N (v_0)_j \left[1 - \frac{\varepsilon_M^* - \varepsilon_L^*}{\varepsilon_M^* A(0) + \varepsilon_L^*[1 - A(0)]} A(\xi_j) \right];$$

$(v_0)_j$ représente dans le système élémentaire j, le potentiel lié au champ auquel l'un des axes de la particule j est parallèle; tandis que A est une fonction de la coordonnée ellipsoïde ξ_j dans le même système.

— Dans la paillette de mica repérée par l'indice K :

$$(2)\qquad (V_M)_K = \frac{(v_0)_K \varepsilon_L^*}{\varepsilon_M^* A(o) + \varepsilon_L^*[1 - A(o)]} + \sum_{\substack{N-1\\ j\neq k}} (v_0)_j \left\{ 1 - \frac{(\varepsilon_M^* - \varepsilon_L^*) A(\xi_j)}{\varepsilon_M^* A(o) + \varepsilon_L^*[1 - A(o)]} \right\}.$$

Substituons aux facteurs de permittivité complexe ε^*, leur expression en fonction des grandeurs mesurables ε et σ, soit $\varepsilon^* = \varepsilon - j/\sigma\omega$ et posons

$$(3)\qquad \tau_e = \frac{\varepsilon_M A(o) + \varepsilon_L[1 - A(o)]}{\sigma_M A(o) + \sigma_L[1 - A(o)]}.$$

La transformation de Laplace permet de trouver sans difficulté la réponse du système à un échelon de tension :

$$(4)\qquad V_L(t) = \sum_N (v_0)_j \left\{ 1 - A(\xi_j) \left[\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M A(o) + \sigma_L[1 - A(o)]} - \left(\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M A(o) + \sigma_L[1 - A(o)]} - \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_L}{\varepsilon_M A(o) + \varepsilon_L[1 - A(o)]} \right) e^{-\frac{t}{\tau_e}} \right] \right\};$$

$$(5)\qquad [V_M(t)]_K = (v_0)_K \left\{ \frac{\sigma_L}{\sigma_M A(o) + \sigma_L[1 - A(o)]} - \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_M A(o) + \sigma_L[1 - A(o)]} - \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_M A(o) + \varepsilon_L[1 - A(o)]} \right) e^{-\frac{t}{\tau_e}} \right\}$$
$$+ \sum_{\substack{N-1\\ (j\neq k)}} (v_0)_j \left\{ 1 - A(\xi_j) \left[\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M A(o) + \sigma_L[1 - A(o)]} - \left(\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M A(o) + \sigma_L[1 - A(o)]} - \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_L}{\varepsilon_M A(o) + \varepsilon_L[1 - A(o)]} \right) e^{-\frac{t}{\tau_e}} \right] \right\}.$$

Des relations (4) et (5), on peut tirer les conclusions suivantes :

— Comme dans le cas du micafolium [1], la répartition initiale des potentiels ne dépend que des propriétés capacitives des constituants en présence, tandis que la répartition finale ne dépend que de leurs propriétés résistives. On peut montrer, en outre, que la première n'est autre que celle qui correspond à une excitation sinusoïdale de fréquence suffisamment élevée.

— L'évolution dans le temps de la répartition des contraintes suit une loi exponentielle dont la relation (3) donne la constante de temps τ_e. Le facteur A(o) qui entre dans cette expression ne dépend que de la forme des particules de mica. Pour des ellipsoïdes de révolution autour d'un axe parallèle au champ [4] : $0 < A(o) < 1$.

— Le signe de la dérivée $d\tau_e/dA(0)$ restant la même, compte tenu des limites de A(o), la fonction $\tau_e = f[A(0)]$ est monotone; sa valeur est donc toujours comprise entre $(\tau_e)_0 = f(0) = \varepsilon_L/\sigma_L$ et $(\tau_e)_1 = f(1) = \varepsilon_M/\sigma_M$ qui représentent les constantes de temps propres à chacun des matériaux.

Ces considérations qualitatives peuvent enfin être complétées par la détermination numérique de τ_e, grâce à l'analyse du courant d'absorption qui traverse une éprouvette de papier de mica à la suite de l'application d'un échelon de tension. En considérant en effet un ellipsoïde de l'isolant complet entouré de liant et en calculant de deux façons différentes le potentiel à grande distance, R. W. Sillars a montré (3) que le facteur de permittivité complexe du matériau pouvait s'écrire :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_e} - j\frac{\sigma}{\omega}. \tag{6}$$

Dans cette expression σ représente la conductivité du papier de mica; ε_s et ε_∞ ne sont fonction que des caractéristiques des constituants, du coefficient A(o) et de la proportion en volume du mica. Quant à τ_e, c'est précisément le terme défini par la relation (3).

Or, si l'on applique un échelon de tension d'amplitude V_0 à un échantillon d'isolant, de capacité géométrique c_0, le courant qui le traverse a pour expression dans la transformée de Laplace

$$I(p) = p\,\varepsilon^*(p)\,C_0\,\frac{V_0}{p}. \tag{7}$$

En remplaçant t_p^* par l'expression tirée de (6) et en repassant à l'original, on trouve

$$I(t) = C_0 V_0 \left[\varepsilon_\infty \delta(t - 0) + \sigma + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_e} e^{-\frac{t}{\tau_e}}\right]. \tag{8}$$

On voit ainsi que le courant d'absorption comporte trois composantes : une impulsion de Dirac à l'instant initial, un échelon de courant et une exponentielle décroissante dont la constante de temps est la même que celle figurant dans la relation qui régit les répartitions des potentiels.

Les variations du courant d'absorption pouvant être facilement enregistrées, on a donc là un moyen de déterminer τ_e, ce qui sera particulièrement utile lorsqu'on voudra évaluer la rapidité de l'évolution des potentiels en continu par rapport aux potentiels sous excitation sinusoïdale à 50 Hz.

Cette méthode appliquée à deux types de papiers de mica a donné les résultats suivants : papier à liant époxy, $\tau_e = 2{,}7.10^6$ s; papier à liant gomme laque, $\tau_e = 2.10^4$ s.

Indiquons enfin qu'il est possible, en éliminant α et $A(o)$ entre l'expression (3) et la relation donnant ε_∞, d'exprimer τ_e en fonction de ε_M, ε_L, σ_M, σ_L, σ et ε_∞, cette dernière grandeur n'étant autre que le pouvoir inducteur spécifique de l'isolant complet pour une fréquence suffisamment élevée, condition déjà réalisée à 50 Hz. Il est bien évident cependant que l'imprécision qui accompagne la détermination des termes de conductivité ne permet pas d'attendre du calcul mieux qu'une indication sur l'ordre de grandeur de la constante de temps.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) BUI AI, R. LACOSTE et J. LAGASSE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 340.
(2) BUI AI, R. LACOSTE et H. MARTINOT, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 4, 1963, p. 44.
(3) R. W. SILLARS, *Electronic eng.*, 80, 1937, p. 378.
(4) É. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, E.N.S.E.E.H.T.*, 2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Vibrations d'une chaîne atomique comportant un défaut de masse.* Note (*) de MM. **Christian Janot**, **Bernard Deviot** et **Georges Champier** présentée par M. Jean Laval.

La chaîne étudiée comporte N atomes; tous ont la même masse sauf un; les interactions sont du type harmonique et limitées aux premiers voisins. Les N fréquences de vibrations se répartissent en quatre groupes : la fréquence nulle qui caractérise la translation d'ensemble; [(N/2) — 1] fréquences égales à celles du réseau parfait et qui correspondent à des ondes stationnaires avec un nœud au niveau du site occupé par le défaut; [(N/2 — 1)] fréquences voisines des précédentes, correspondant à des ondes stationnaires avec un ventre sur l'atome qui porte le défaut de masse; une fréquence située vers le sommet de la bande de fréquences du réseau parfait si l'atome-défaut est plus lourd, ou une fréquence au-dessus de cette bande pour un atome-défaut plus léger. Dans ce dernier cas le mouvement est localisé à l'atome-défaut et à son voisinage immédiat.

Le principe du calcul exposé dans cette Note a déjà été utilisé pour rendre compte, de façon approximative, de l'influence des isotopes sur l'absorption dans l'infrarouge lointain par les halogénures alcalins [1]. La méthode est appliquée ici à un cas plus simple et elle permet d'obtenir des solutions exactes.

Le modèle étudié est constitué par une chaîne d'atomes supposés de la même espèce, mais de masses différentes. Ils sont repérés par leur indice de position n qui varie de 1 à + N; leur masse est désignée par m_n et leur déplacement longitudinal par u_n. Les interactions entre atomes sont limitées aux premiers voisins, elles sont du type harmonique et elles sont caractérisées par la constante de force α. Le mouvement de l'atome n est alors solution de l'équation

$$m_n \ddot{u}_n - \alpha (u_{n+1} + u_{n-1} - 2 u_n) = 0. \tag{1}$$

La fonction masse m_n peut être exprimée par un développement harmonique le long de la chaîne

$$m_n = \sum_k \mathrm{M}_k \exp\left(i \frac{2\pi k}{\mathrm{N}} n\right), \tag{2}$$

où k est un entier variant de $-(\mathrm{N}/2) + 1$ à $+(\mathrm{N}/2)$. La valeur du second membre est exactement égale à la masse des atomes pour les valeurs entières de n. L'expression satisfait de plus aux conditions cycliques de Born : $m_{n+\mathrm{N}} = m_n$. Les coefficients M_k sont facilement calculés à partir des masses m_n :

$$\mathrm{M}_k = \frac{1}{\mathrm{N}} \sum_n m_n \exp\left(-i \frac{2\pi k}{\mathrm{N}} n\right). \tag{3}$$

Compte tenu de la transformation opérée sur la fonction masse, il sera intéressant de chercher des solutions de l'équation (1) sous la forme

$$u_n = a_n \exp(i\omega t), \qquad \text{avec} \quad a_n = \sum_h \mathrm{A}_h \exp\left(i \frac{2\pi h}{\mathrm{N}} n\right), \tag{4}$$

où h est un entier variant de $-(N/2)+1$ à $+(N/2)$; cette expression satisfait encore aux conditions cycliques de Born : $u_{n+N}=u_n$. En portant les expressions (2) et (4) dans l'équation (1), cette dernière conduit à

$$(5)\qquad \omega^2\sum_h M_{p-h}A_h - 4\alpha A_p \sin^2\frac{p\pi}{N}=0.$$

Le problème consiste donc maintenant à déterminer les N valeurs des coefficients A_h à partir du système précédent qui comporte N équations linéaires et homogènes.

La suite de l'exposé sera limitée au cas où tous les atomes ont la même masse m, sauf celui qui est placé dans le site n_0 et pour lequel la masse vaut $m(1-\varepsilon)$. Les valeurs des coefficients M_k se calculent aisément :

$$M_k = m\left[\delta_{0k}-\frac{\varepsilon}{N}\exp\left(-i\frac{2\pi k}{N}n_0\right)\right].$$

Le système d'équation (5) prend alors la forme

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned} &\left[m\omega^2-4\alpha\sin^2\frac{p\pi}{N}\right]A_p\exp\left(i\frac{2\pi p}{N}n_0\right)=\frac{\varepsilon}{N}m\omega^2 a_{n_0},\\ &\sum_h A_h\exp\left(i\frac{2\pi h}{N}n_0\right)=a_{n_0}; \end{aligned}\right.$$

a_{n_0} représente ici l'amplitude du mouvement pour l'atome n_0 qui porte le défaut de masse.

Une étude détaillée du système (6) montre que les solutions en A_p ne peuvent être obtenues que pour certaines valeurs de la pulsation ω. Ces valeurs sont au nombre de N et elles se répartissent en quatre groupes :

a. Une valeur nulle : $m\omega^2=0$. Seul le coefficient A_0 n'est pas nul; le mouvement de la chaîne est alors une translation d'ensemble, $a_n=A_0$.

b. $[(N/2)-1]$ valeurs sont égales à $m\omega^2=4\alpha\sin^2(q\pi/N)$ avec q entier de 1 à $(N/2)-1$; ces valeurs sont égales à celles des pulsations du réseau parfait. L'amplitude se réduit à

$$a_n=A_q\exp\left(i\frac{2\pi q}{N}n_0\right)\left\{\exp\left[i\frac{2\pi q}{N}(n-n_0)\right]-\exp\left[-i\frac{2\pi q}{N}(n-n_0)\right]\right\}.$$

Remarquons que l'amplitude du mouvement s'annule pour l'atome n_0 qui porte le défaut : $a_{n_0}=0$. Les pulsations du réseau parfait subsistent donc sous forme d'ondes stationnaires avec un nœud sur l'atome n_0, sauf en ce qui concerne la fréquence nulle et la fréquence maximale.

c. $[(N/2)-1]$ valeurs sont voisines des valeurs précédentes. Elles leur sont supérieures si l'atome n_0 est plus léger que les autres atomes $0<\varepsilon<1$,

inférieures dans le cas contraire. Les valeurs des fréquences et des amplitudes ont été obtenues approximativement :

$$m\omega^2 = \frac{4\alpha}{1-(2\varepsilon/N)}\sin^2\frac{q\pi}{N},$$

$$a_n = A_q \exp\left(i\frac{2\pi q}{N}n_0\right)\left\{\exp\left[i\frac{2\pi q}{N}(n-n_0)\right]+\exp\left[-i\frac{2\pi q}{N}(n-n_0)\right]\right\}.$$

Il s'agit ici d'ondes stationnaires avec un ventre sur l'atome n_0 qui porte le défaut de masse.

d. La dernière valeur de $m\omega^2$ est légèrement inférieure à 4α si ε est négatif; elle est supérieure à 4α, sans aucune limitation, si ε est positif.

Dans le premier cas ($\varepsilon < 0$), le problème se traite comme pour les fréquences du groupe (*c*) et l'on obtient les valeurs approchées :

$$m\omega^2 = \frac{4\alpha}{1-\dfrac{\varepsilon}{N}},$$

$$a_n = (-1)^n A_{\frac{N}{2}}.$$

Comme dans le réseau parfait, les atomes voisins vibrent en opposition de phase et avec la même amplitude. Notons qu'il n'apparaît pas de mode localisé dans le cas d'un défaut plus lourd.

Lorsque $0 < \varepsilon < 1$, l'étude exacte du mouvement peut être menée à bien. La condition de compatibilité des équations du système (6) peut se mettre sous la forme

$$1 - \frac{\varepsilon}{N} m\omega^2 \sum_p \frac{1}{m\omega^2 - 4\alpha\sin^2\dfrac{p\pi}{N}} = 0,$$

p entier compris entre $-(N/2)+1$ et $+(N/2)$. La valeur de $m\omega^2$ étant supérieure à 4α, la somme peut être calculée exactement en l'assimilant à une intégrale; la fréquence s'en déduit

$$m\omega^2 \doteq \frac{4\alpha}{1-\varepsilon^2}.$$

Cette valeur se trouve au-dessus de la bande des fréquences de vibration du réseau parfait; elle est d'autant plus élevée que la masse de l'atome n_0 est plus faible.

Le système (6) permet de calculer les A_p correspondants et d'exprimer ensuite l'amplitude

$$a_n = \frac{\varepsilon}{N}\frac{1}{1-\varepsilon^2}a_{n_0}\sum_p \frac{\exp\left[i\dfrac{2\pi p}{N}(n-n_0)\right]}{\dfrac{1}{1-\varepsilon^2}-\sin^2\dfrac{p\pi}{N}}.$$

La sommation sur l'indice p peut être faite exactement en l'assimilant à une intégrale dans le plan complexe et l'on obtient

$$a_n = (-1)^{|n-n_0|}\left[\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right]^{|n-n_0|} a_{n_0}.$$

L'amplitude du mouvement prend une valeur appréciable pour l'atome n_0 et elle diminue de part et d'autre; cette diminution est d'autant plus rapide que l'atome n_0 est plus léger. Le mouvement est localisé au voisinage de l'atome n_0, voisinage d'autant plus restreint que la fréquence est plus élevée.

Les résultats obtenus sur ce modèle sont en accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [*voir* Maradudin (2) pour une bibliographie complète] qui ont utilisé essentiellement une méthode basée sur les fonctions de Green. Cependant le calcul exposé ici est beaucoup plus simple et, partant, permet de pousser plus loin l'analyse des caractéristiques du mouvement.

Cette méthode a été appliquée à un modèle comportant à la fois des défauts de masse, des défauts de constante de force et des défauts de paramètre; les résultats obtenus seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) C. Janot, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 641.

(2) A. A. Maradudin, E. W. Montroll et G. H. Weiss, *Theory of lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, New York, 1963, chap. III; A. A. Maradudin, *Phonons and phonon Interaction*, W. A. Benjamin, Inc. New York, 1964, p. 424-505.

(*Laboratoire de Physique du Solide, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés optiques de monocristaux clivés de* LiF *et de* CaF_2 *dans l'ultraviolet extrême.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Lemonnier, Guy Stéphan** et Mme **Simone Robin**, présentée par M. Alfred Kastler.

On mesure le pouvoir réflecteur d'échantillons cristallins polis et clivés de fluorures de lithium et de calcium entre 10 et 60 eV. Les échantillons clivés présentent un pouvoir réflecteur nettement supérieur. A partir de ces mesures, on détermine par deux méthodes indépendantes les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique et la fonction perte d'énergie des électrons.

L'étude de l'absorption des fluorures de lithium et de calcium principalement au voisinage de leur première bande d'absorption a fait l'objet de nombreux travaux [(1) à (4)]. Par contre il existe peu de résultats relatifs

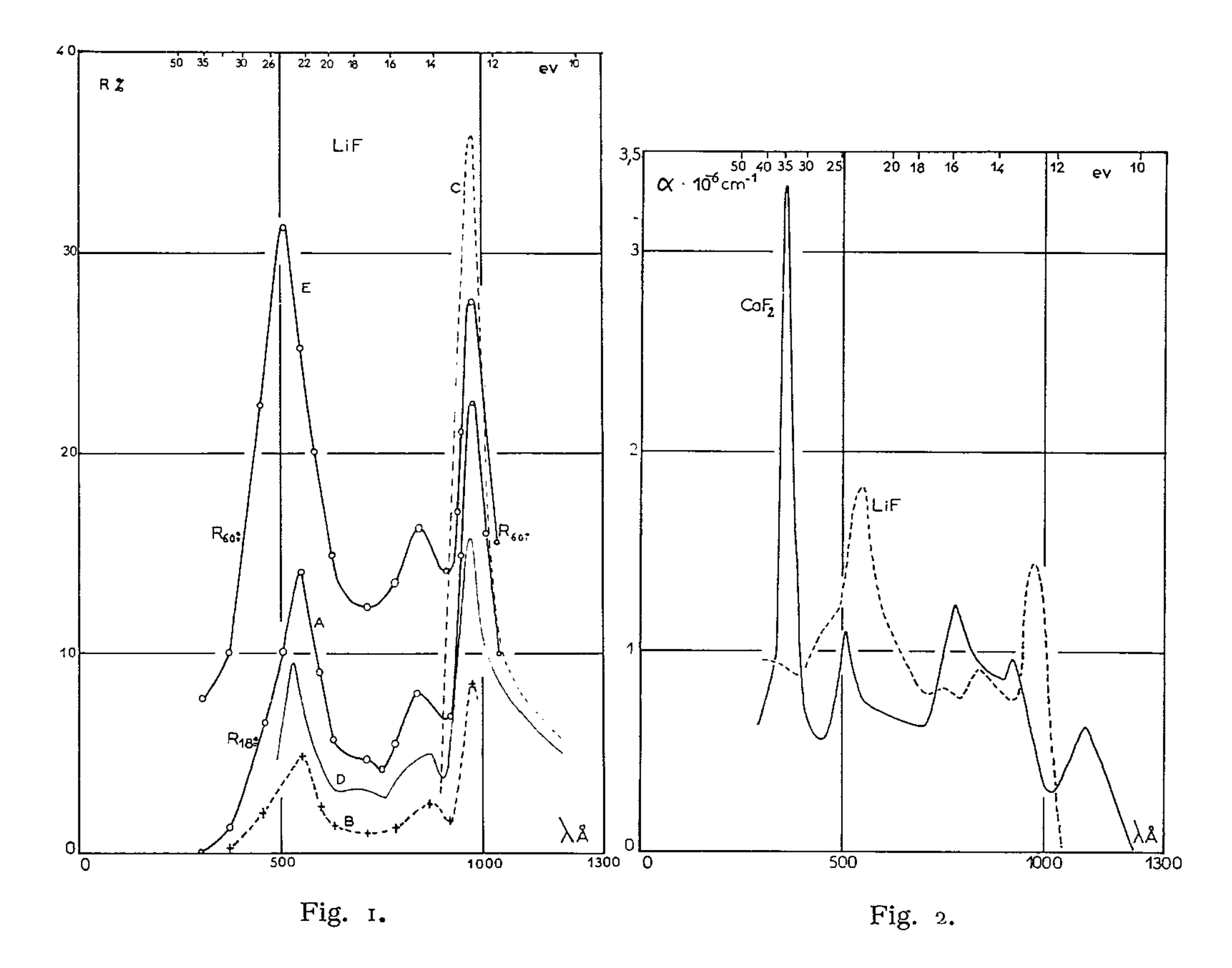


Fig. 1. Fig. 2.

aux propriétés optiques dans la région de l'ultraviolet extrême. Ce domaine spectral présente cependant un grand intérêt en particulier pour la détermination de la structure des états excités.

Notre travail est relatif aux propriétés optiques des fluorures de lithium et de calcium entre 10 et 60 eV. Les échantillons cristallins clivés ou polis des Établissements Harshaw (U. S. A.) ont 20 mm de diamètre et 2 mm

d'épaisseur. Les pouvoirs réflecteurs ont été mesurés sous des incidences de 18, 45 et 60° à l'aide de deux monochromateurs à réseau concave : l'un à incidence normale pour le domaine spectral 900-1500 Å, l'autre à incidence tangentielle pour la région 200-975 Å. La source utilisée est une lampe à décharge dans un capillaire de quartz amorcée par une étincelle glissante et donnant un spectre de raies ([5]).

A partir des mesures de pouvoirs réflecteurs, les constantes optiques n et k ont été déterminées par deux méthodes :

1° la méthode de Tousey ([6]);

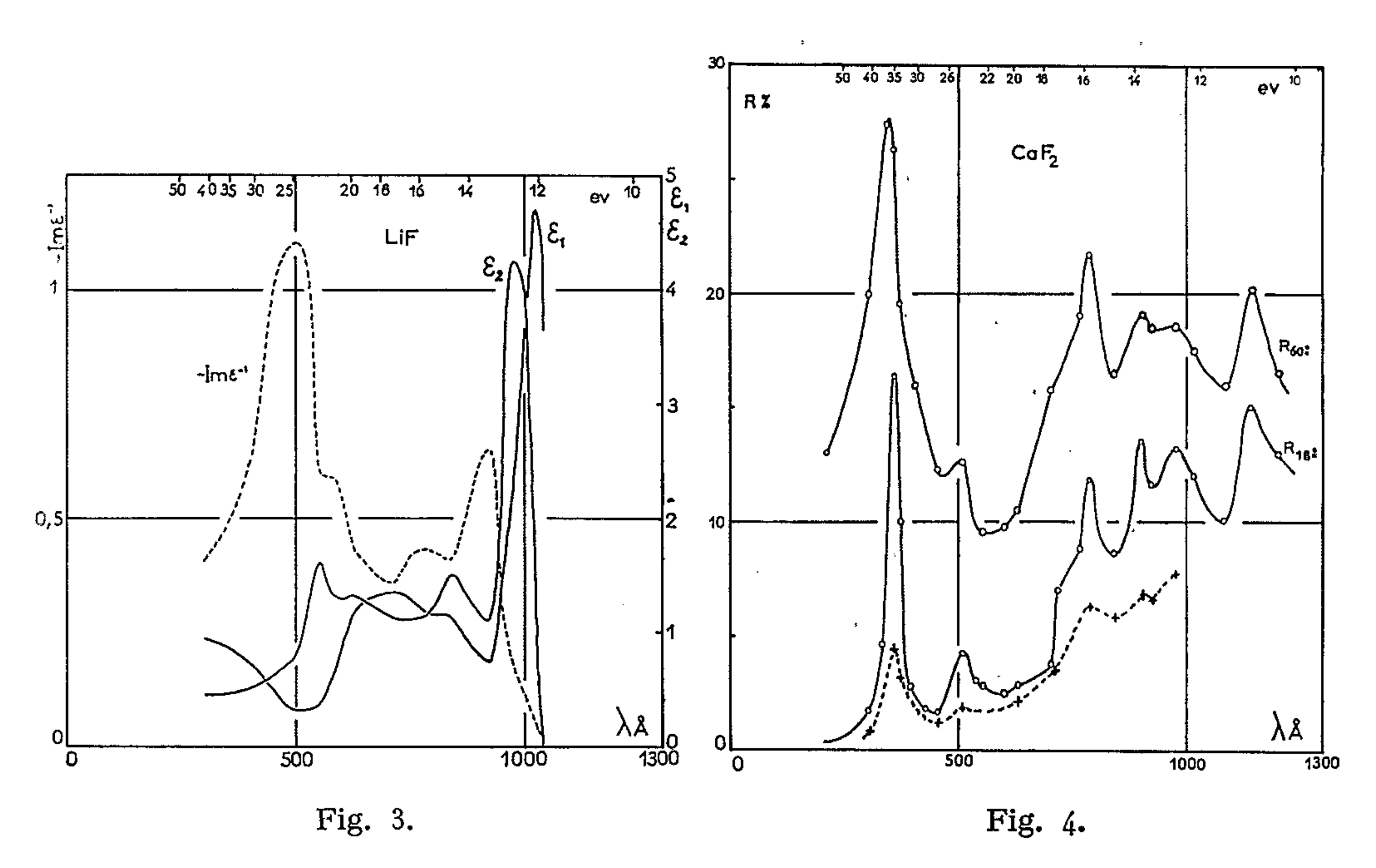


Fig. 3. Fig. 4.

2° la méthode utilisant l'état de polarisation du faisceau à la sortie du monochromateur à incidence tangentielle, méthode précédemment décrite ([7]). Les valeurs des parties réelle ($\varepsilon_1 = n^2 - k^2$) et imaginaire ($\varepsilon_2 = 2nk$) de la constante diélectrique et la fonction perte d'énergie $-\mathrm{Im}\,(\varepsilon^{-1})$ ont ensuite été calculées.

Pour LiF, le pouvoir réflecteur et la transmission ont fait l'objet de quelques travaux récents; il s'agit soit de couches minces évaporées [([2]), ([8]), ([9])] soit de monocristaux polis ou clivés [([1]), ([10])]. La figure 1 donne le pouvoir réflecteur du fluorure de lithium clivé pour des incidences de 18 et 60° (courbes A et E). Les courbes C et D sont respectivement les résultats de Kato ([1]) et Walker ([10]) pour des échantillons clivés et une incidence normale. Nous donnons également (courbe B) à titre de comparaison le pouvoir réflecteur en incidence normale d'un cristal poli (il est très inférieur à celui de l'échantillon clivé). Pour l'incidence normale nous retrouvons en plus du maximum de 12,6 eV un maximum assez prononcé à 22,5 eV et un autre plus faible à 14,7 eV, en accord avec les mesures

de Walker. La courbe d'absorption ($\alpha = 4\pi k/\lambda$) est représentée sur la figure 2. On retrouve la première bande d'absorption fondamentale à 12,6 eV ([1]). Les maximums de 14,7 et 16,2 eV correspondent à ceux trouvés pour des couches évaporées. Le très large pic centré à 22,5 eV n'est pas non plus résolu. Il serait intéressant de préciser sa structure par exemple en reprenant les mesures à basse température. D'autre part, la fonction perte représentée sur la figure 3, présente deux maximums très prononcés à 13,4 et 24,7 eV. Le premier correspond à la première bande fondamentale déjà mise en évidence; le deuxième pourrait être due en partie à une oscillation collective de plasma calculée à 26 eV en supposant quatre électrons de valence par atome ([8]). Les variations de ε_1 et ε_2 sont également représentées sur la même figure.

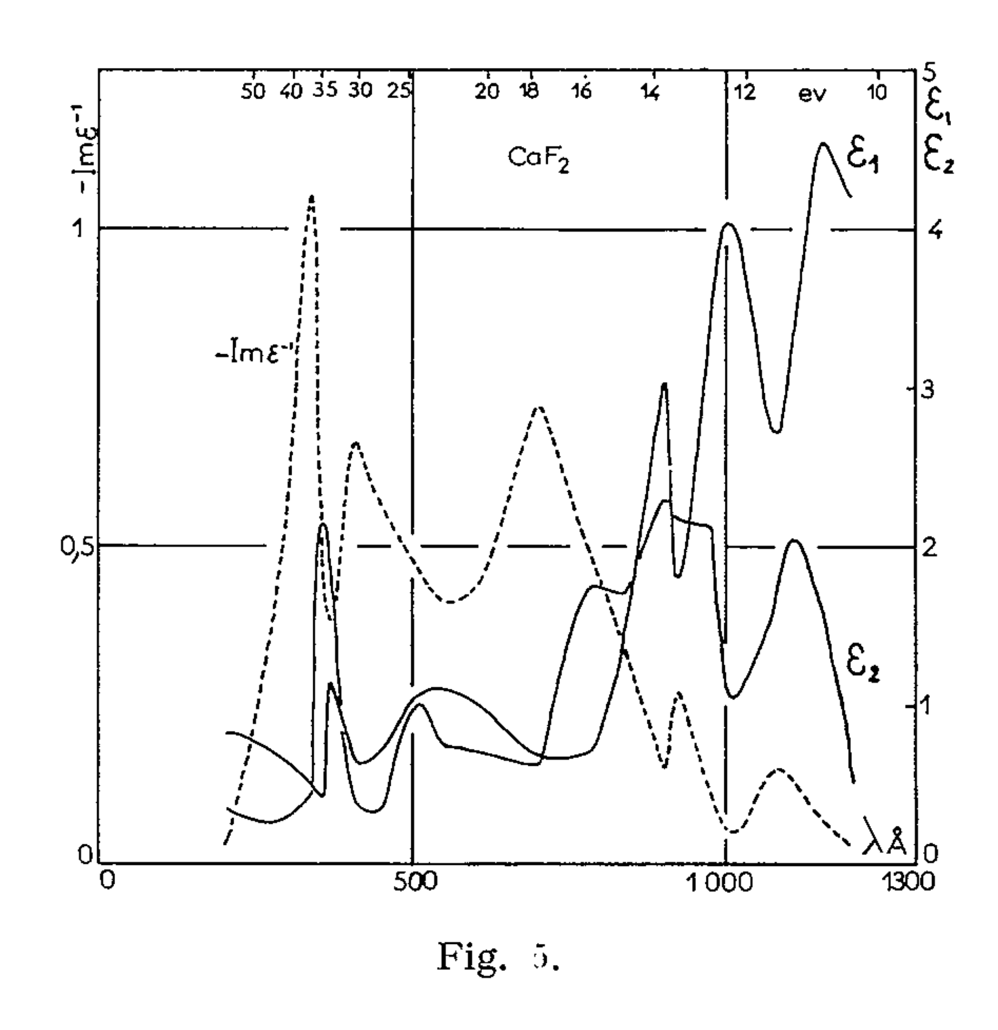


Fig. 5.

Pour CaF_2 il n'existe à notre connaissance aucune donnée relative aux propriétés optiques dans l'ultraviolet extrême, mais seulement quelques mesures de transmission et de réflexion sur des échantillons polis jusqu'à 14 eV [([3]), ([11])]. La figure 4 donne la courbe du pouvoir réflecteur pour le fluorure de calcium clivé pour des incidences de 18 et 60°. Nous avons reporté en pointillés sur la même figure les valeurs relatives à un échantillon poli en incidence normale (elles sont aussi très inférieures à celles de l'échantillon clivé). Nous observons une série de maximums à 10,9, 12,7, 13,8, 16,8, 24,4 et 34,5 eV. Le maximum de 10,9 eV a déjà été signalé ([3]) ainsi que les deux maximums très proches de 12,7 et 13,8 eV ([11]); on peut noter en particulier le pic très étroit et très prononcé de 34,5 eV. La figure 5 donne les variations de ε_1 et ε_2 en fonction des énergies. On retrouve bien à 11,2 eV le profil caractéristique d'une fréquence propre. Sur cette même figure est aussi représentée la fonction

perte d'énergie; la courbe présente cinq maximums. Il est à remarquer que le pic très étroit de 36,4 eV correspond sensiblement à des maximums de la courbe d'absorption à 34,9 eV et de la courbe de réflexion à 34,5 eV.

Ces premiers résultats expérimentaux mettent en évidence de nombreux maximums dans la structure présentée par les fluorures de lithium et de calcium dans l'ultraviolet extrême. Il serait intéressant de préciser cette structure par une étude à basse température et de la compléter par une mesure de l'effet photoélectrique.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) R. Kato, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 2525 et 1476.
(2) D. Fabre, *Thèse*, Paris, avril 1964.
(3) R. Tousey, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 1057.
(4) Mme S. Robin, *Rev. Opt.*, 33, 1954, p. 193.
(5) M. Morlais, S. Robin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1489.
(6) R. Tousey, *J. Opt. Soc. Amer.*, 29, 1939, p. 235.
(7) G. Stephan, J. C. Lemonnier et Mme S. Robin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6819.
(8) A. Milgram et M. P. Givens, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 1506.
(9) R. Onaka, A. Fukuda et A. Ejiri, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 340.
(10) W. C. Walker, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 223.
(11) Mme S. Robin-Kandare et MM. J. Robin et Y. Quema, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 549.

(*Laboratoire de Spectroscopie de la Faculté des Sciences de Rennes, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle détermination de la permittivité et de la conductivité de l'anhydride sulfurique.* Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe** et **Marc Brayer**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous donnons les résultats de mesures de permittivité complexe et de conductivité faites sur un anhydride sulfurique liquide, stable dans le temps. Nos résultats montrent qu'à la fusion du cristal le liquide contient des associations dipolaires. Le nombre de celles-ci diminue lorsqu'on élève la température. D'autres essais, en présence d'humidité, montrent l'influence des traces d'eau sur la permittivité complexe.

L'obtention et la manipulation de SO_3 liquide, à température ordinaire, sans adjonction de stabilisant, nécessite de grandes précautions, principalement en raison de l'extrême affinité de l'anhydride sulfurique pour l'eau. Quelques traces suffisent en effet à entraîner la formation d'un solide par suite d'une réaction de polymérisation.

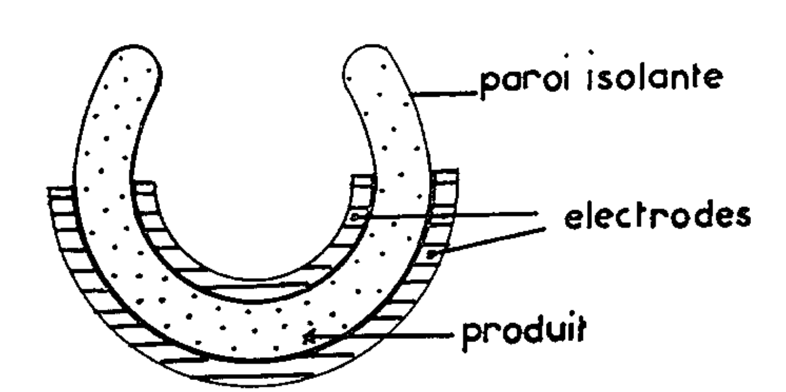


Fig. 1. — Section droite de la cellule.

La méthode mise au point en 1957 par J. Bernard [1] permet d'obtenir un produit pur. C'est le procédé que nous avons utilisé en prenant la précaution de rincer les cellules avec une fraction de SO_3 qui s'écoule dans une ampoule séparée ensuite au chalumeau. Il reste liquide et la constance des propriétés électriques a été vérifiée sur un intervalle de quelques mois.

Nous avons effectué sur ce produit, à différentes fréquences, des mesures de permittivité complexe et de conductivité par des techniques nouvelles, en particulier des mesures sans contact métallique. La variation de la permittivité en fonction de la température a été étudiée. L'influence des traces d'eau a été précisée. Les mesures standard de laboratoire ne peuvent convenir ici. Il est indispensable de travailler sur des échantillons scellés. Deux groupes de méthodes ont été utilisés.

Aux fréquences inférieures à 10 MHz, le verre de l'enveloppe sert de paroi isolante et les électrodes de mesures sont placées sur celle-ci (*fig.* 1). La méthode de mesure correspondante a été développée au Laboratoire de Radioélectricité et d'Électronique par l'équipe de recherche du Professeur Lebrun. Nous avons utilisé à ces fréquences, soit le pont de

Schering 716 C General Radio, soit des comparateurs d'admittance réalisés au laboratoire. La valeur de la conductivité est déduite de la valeur d'une fréquence critique [(2), (3)].

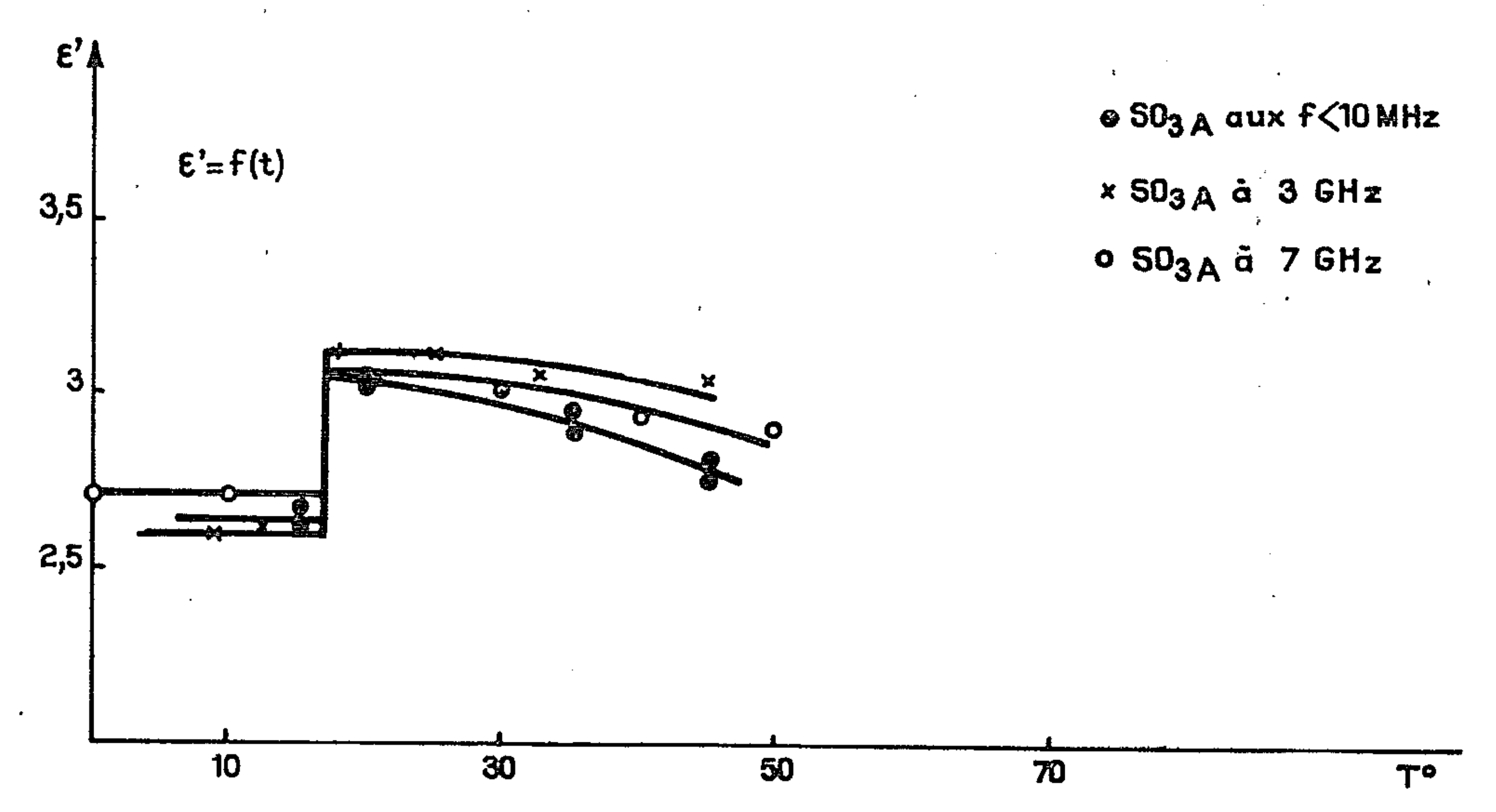


Fig. 2. — Variations de ε' en fonction de la température.

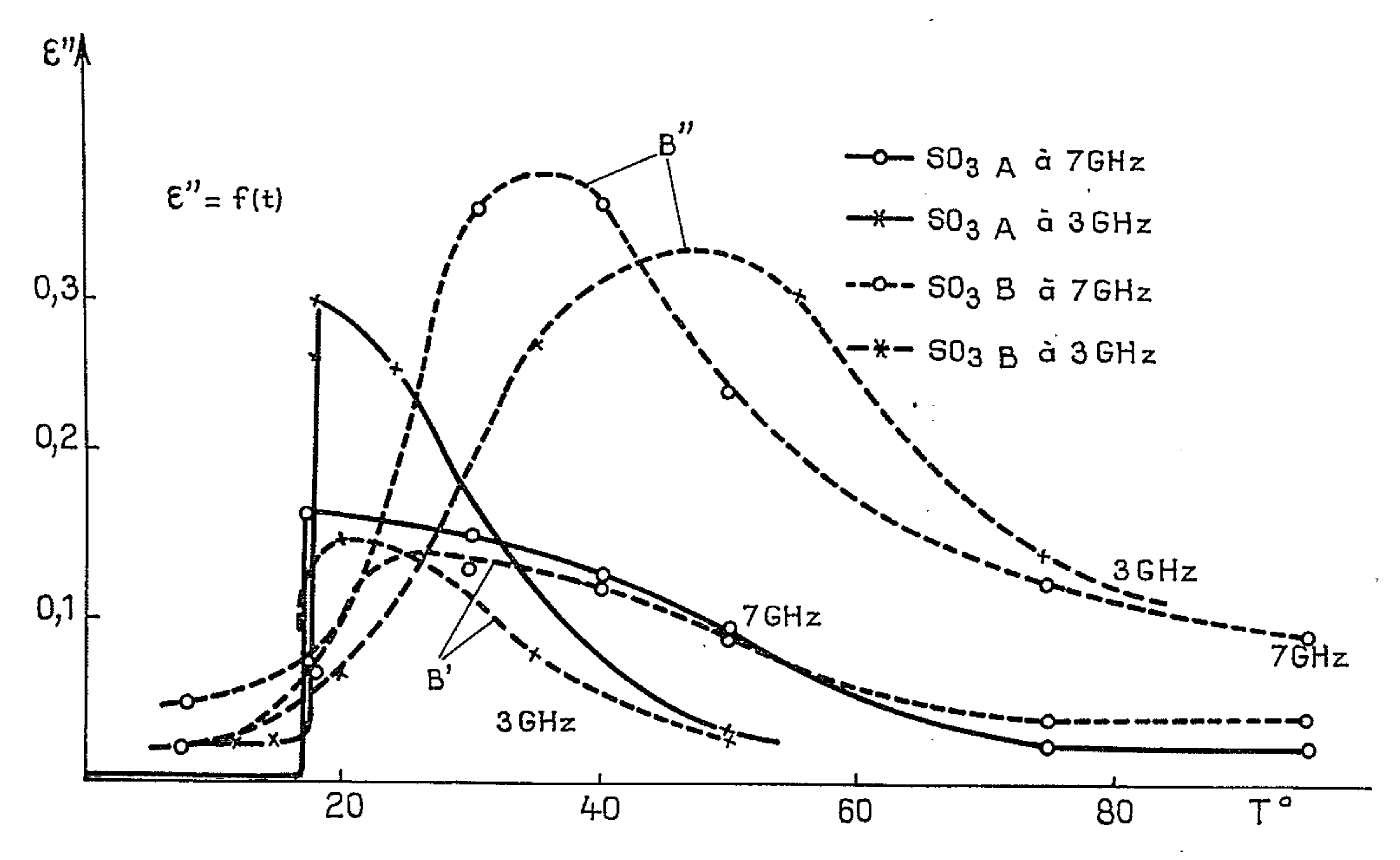


Fig. 3. — Variations de ε″ en fonction de la température B″ plus riche en eau que B′.

Aux fréquences très élevées (3 et 7 GHz) nous utilisons « une méthode de bâtonnet » (4) avec les lignes standard S et XN en guide et en cavité.

Nos résultats pour l'anhydride sulfurique SO_3A (5) montrent qu'aux *fréquences inférieures à* 10 MHz, ε′ reste sensiblement constant, indé-

pendant de la fréquence utilisée. Pour le solide, ε' reste constant si la température croît. Il apparaît à la fusion une augmentation importante qu'on peut suivre puis ε' décroît si la température croît.

La conductivité et les pertes de SO_3A liquide ou cristallisé, sont très faibles : σ est inférieur à $0{,}05 \cdot 10^{-8}$ ℧.m.

Aux très hautes fréquences (3 et 7 GHz), ε' reste sensiblement constant pour le solide et ε'' est très faible comme aux basses fréquences. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'un réseau cristallin non polaire pouvant être constitué de SO_3 monomère ou de trimère $(SO_3)_3$.

Le changement de phase solide-liquide de SO_3A s'accompagne d'une brusque variation tant de ε' que de ε'' (*fig.* 2 et 3).

Ces variations montrent l'existence dans le liquide provenant de la fusion du cristal, de groupements dipolaires détectables au moins dans cette bande de fréquence (3-7 GHz) où les molécules liquides polaires relaxent habituellement.

Par ailleurs, les variations de ε' et ε'' (produit A liquide) en fonction de la température à fréquences constantes confirment l'existence de l'effet dipolaire. Celui-ci décroît si la température augmente, ce qui serait en accord avec la transformation de molécules associées polaires en molécules monomères.

Il convient de noter que seul SO_3A liquide présente des pertes décroissantes de 3 à 7 GHz, ce qui laisse supposer une fréquence critique voisine de la première valeur. Des mesures effectuées à 24 GHz montrent que ε'' est alors négligeable.

Pour SO_3B ([5]) *aux basses fréquences*, l'influence des traces d'eau et de la température, tant à l'état solide (20°) qu'à l'état liquide est mise en évidence dans le tableau (échantillons B_1, B_2 et B_3 de plus en plus riches en eau; σ en ℧.m × 10^8).

$t°$.			B_1.	B_2.	B_3.
Solide. 20°		ε'	3,17	3,62	4,96
		σ	7,6	13,6	238
Liquide.	35°	ε'	3,00	3,08	3,13
		σ	0,2	0,4	1,9
	45°	ε'	2,83	2,91	3,0
		σ	0,2	0,3	1,6

La conductivité de SO_3B qu'on peut envisager comme constitué de molécules d'acides polysulfuriques de degré de condensation variable est liée au nombre de radicaux OH introduits. Pour SO_3B solide, les fortes valeurs de ε' et σ semblent indiquer un état hétérogène avec polarisation de type Maxwell-Wagner. La conductivité σ du produit SO_3B liquide diminue lorsque la température augmente, la rupture de chaînes par effet thermique correspondant à un abaissement de la concentration en polymère.

Pour SO_3B *aux très hautes fréquences*, on observe en fonction de la température un passage par un maximum de pertes, dont la valeur et la position dépendent de la concentration en eau introduite.

La valeur du maximum augmente avec la concentration en eau et il se déplace dans le sens des températures croissantes avec une inversion en passant de 3 à 7 GHz.

En résumé, dans SO_3 pur liquide, principalement à la température de fusion du cristal, on observe la présence de groupements dipolaires, dont le nombre diminue lorsque la température croît. Cet effet dipolaire laisse supposer l'existence dans l'anhydride sulfurique A liquide d'associations moléculaires autres que celles généralement admises, ce qui est en accord avec nos travaux en spectroscopie Raman (6) en les précisant. L'état moléculaire de SO_3 est modifié de façon profonde, surtout pour l'état solide, par les traces d'eau, sans qu'il nous soit possible de préciser à l'heure actuelle la nature des modifications.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) J. BERNARD, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1957.

(2) P. SIMANDOUX, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lille, juin 1963.

(3) M. DESCARPENTRIES, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lille, octobre 1965 (à paraître).

(4) J. LEBOT, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1957.

(5) Pour des raisons de commodité nous appelons ici anhydride sulfurique SO_3A, celui qui rigoureusement anhydre, reste liquide à la température ambiante, SO_3B celui qui s'est trouvé en contact de traces d'eau.

(6) B. VANDORPE et M. MIGEON, *Rev. Chim. Min.*, 2, 1965, p. 303.

(*Laboratoires de Chimie minérale*, 103, *rue B.-Delespaul*
et *de Radioélectricité et Électronique*, 50, *rue G.-de-Chatillon*,
Faculté des Sciences de Lille, Nord.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Faciès à lignes de Wallner observés dans les cassures des phases métalliques fragiles.* Note (*) de MM. **Edmond Mencarelli**, **Henri de Leiris** et **Jean-Claude Nomine**, transmise par M. Georges Chaudron.

Wallner [1] a expliqué les accidents linéaires, souvent groupés en réseau, qui apparaissent à l'échelle macroscopique dans la cassure fragile des corps vitreux, par l'émission d'ondes ultrasonores transversales, à partir des discontinuités de toute nature que la cassure vient à traverser au cours de sa progression.

Ryder [2] a montré que de telles *lignes de Wallner* pouvaient se rencontrer également dans les cassures des phases fragiles des alliages métalliques; s'agissant toutefois non plus d'une matière sensiblement homogène et isotrope, mais bien d'un agrégat de cristaux anisotropes, on trouve naturellement à ces lignes des caractères plus ou moins modifiés.

La microfractographie électronique non destructive [3] constitue en ce cas une méthode d'étude de choix. Elle a dès à présent permis les observations brièvement relatées ci-après et qui seront présentées de manière plus détaillée ailleurs [4].

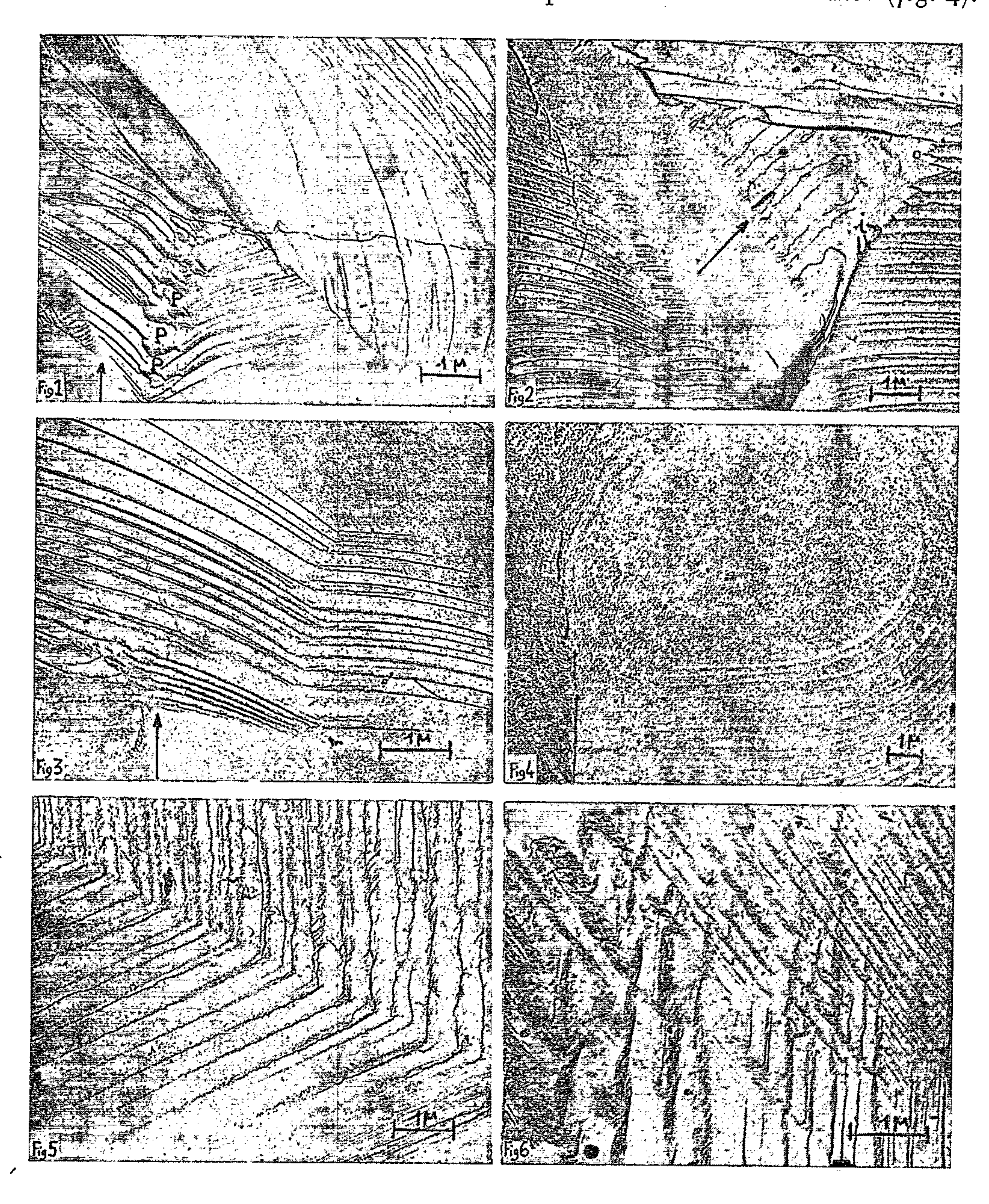
Les deux alliages sur lesquels ces observations portent sont très différents l'un de l'autre quant à la nature de la phase fragile où apparaissent les lignes de Wallner. L'un est en effet un alliage d'aluminium coulé (A-S 12 UN-Y 35 à environ 12 % de silicium, 1 % de cuivre, 1,2 % de magnésium et 1 % de nickel), dans la structure duquel se rencontrent des plaquettes de silicium dont les dimensions sont de l'ordre de 50 μ, tandis que l'autre est un laiton allié fer-manganèse-aluminium, où domine une phase β' plus ou moins polygonisée et dont la fragilité est attestée notamment par le faciès de « fatigue fragile » que prennent les cassures obtenues sous sollicitation cyclique. Tout ce qui suit concerne exclusivement la phase silicium du premier alliage et la phase β' du second.

Les faciès à lignes de Wallner observés dans ces phases peuvent être classés en deux groupes principaux, respectivement désignés ci-après par I et II.

Les faciès du groupe I sont étroitement apparentés avec ceux qu'on trouve à l'échelle macroscopique dans les cassures fragiles des corps vitreux, en ce sens que les lignes de Wallner y prennent également naissance sur des accidents de la structure : particules étrangères (P, *fig.* 1), joints de grains (*i*, *fig.* 2), etc.

Il y a lieu de penser que la formation de ces lignes est due elle aussi à l'interaction de la fissure en cours de propagation avec les ondes ultrasonores transversales, que crée la traversée même des accidents par ladite fissure (*fig.* 7).

Dans les faciès du groupe II au contraire, les lignes de Wallner ne sont pas liées à la présence d'accidents de structure, apparents dans la surface de cassure. Elles peuvent, comme dans le groupe I, comprendre deux branches en V très ouvert (*fig.* 3), mais on les trouve également sous la forme de contours d'abord fermés et ne s'ouvrant qu'à une certaine distance (*fig.* 4).



Microfractographies électroniques
par la méthode vernis-carbone ([3]) de faciès à lignes de Wallner.

Fig. 1, 2, 3, 5 et 6. — Plaquettes de silicium dans un alliage A-S 12 UN-Y 35.
Fig. 4. — Phase β′ dans un laiton allié fer-manganèse-aluminium.

N. B. — Les flèches indiquent le sens général de propagation de la rupture.

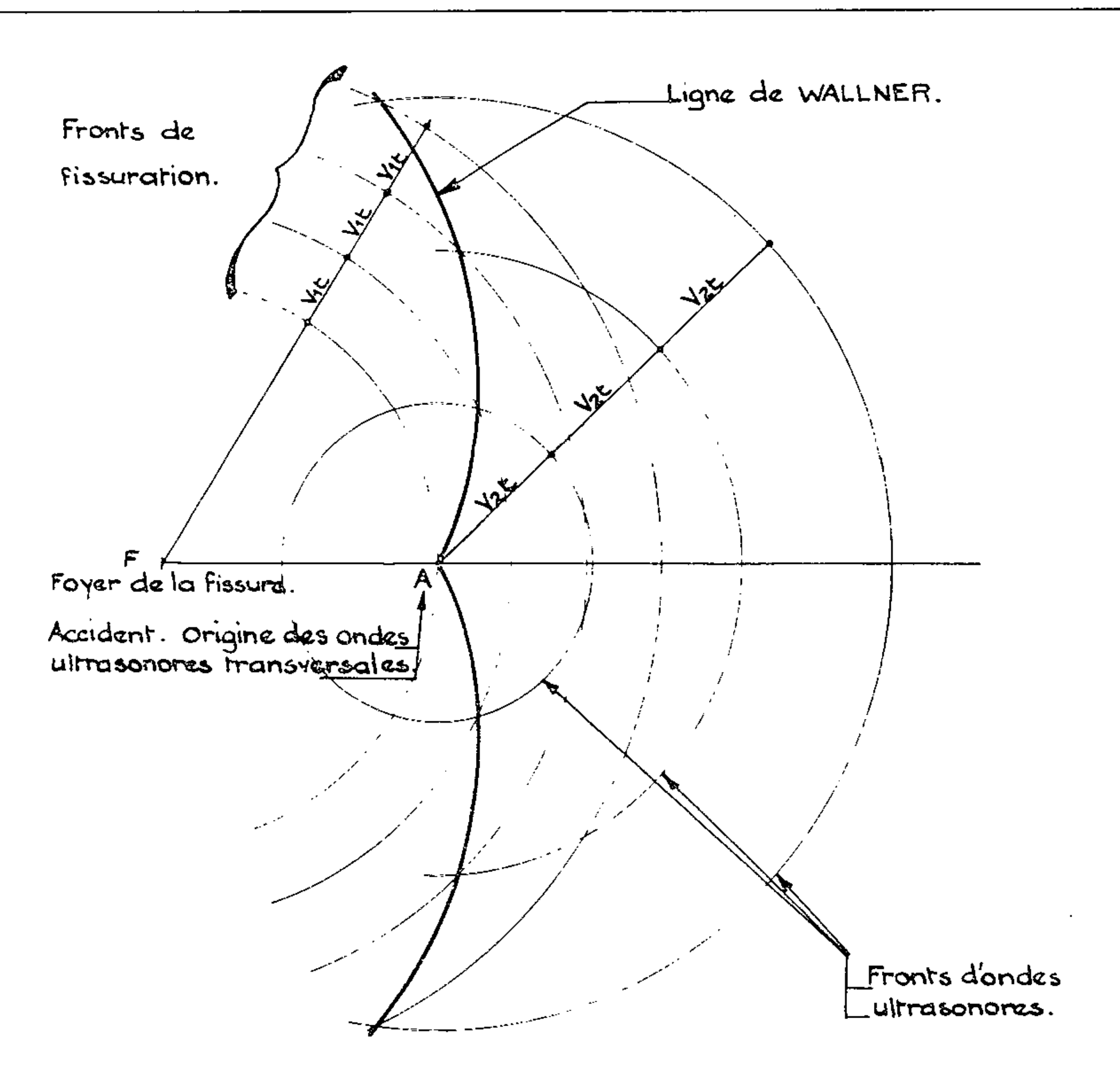


Fig. 7. — Formation d'une ligne de Wallner du groupe I, à partir d'un accident A traversé par la fissure.

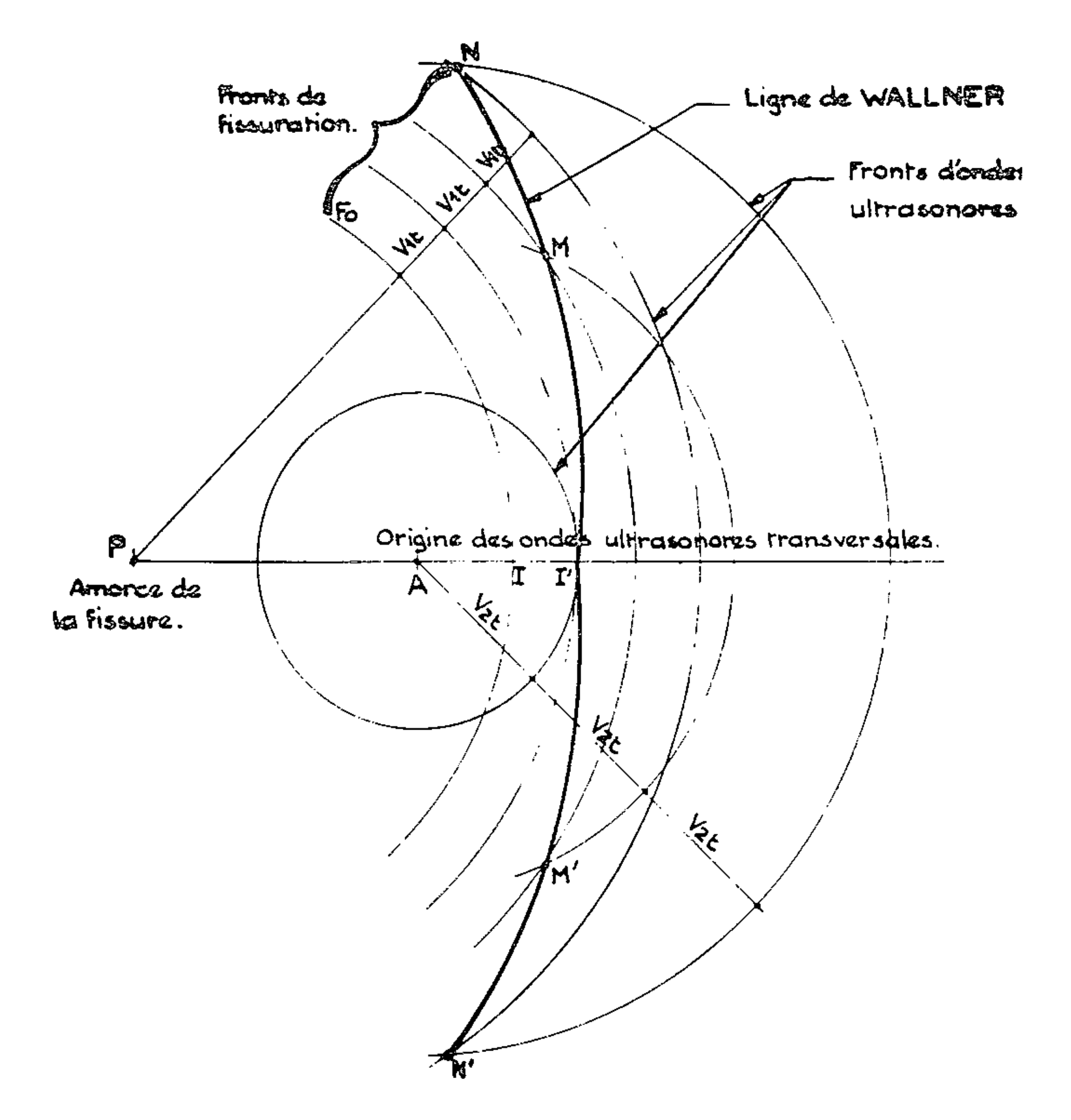


Fig. 8. — Formation d'une ligne de Wallner du groupe II à point anguleux.

Pour expliquer ces aspects nouveaux Ryder (²) estime devoir faire appel à des ondes ultrasonores longitudinales, se propageant perpendiculairement à la surface de cassure : ces ondes interféreraient, dans le cas des lignes fermées, avec une fissure secondaire amorcée à partir d'un foyer indépendant de la fissure principale, et, dans le cas des lignes à point anguleux, avec deux fissures secondaires indépendantes, cheminant à proximité l'une de l'autre. En fait, il est facile de proposer également des explications qui ne fassent appel qu'à des ondes ultrasonores transversales : dans le cas des contours fermés, il reste nécessaire d'invoquer, comme le fait Ryder, le déclenchement d'une fissuration secondaire, mais tel n'est plus le cas pour les lignes à point anguleux dès lors qu'on tient pour possible l'émission d'ondes ultrasonores transversales à partir d'une source située un peu en dehors du plan de fissuration, à l'aplomb de la partie déjà formée de la fissure principale (*fig.* 8).

L'anisotropie des phases métalliques dans lesquelles apparaissent les lignes de Wallner entraîne, par rapport aux aspects connus dans les corps vitreux, des modifications diverses, dont la moins curieuse n'est pas la réfraction de ces lignes à la traversée des mâcles (*fig.* 5).

On voit aussi se produire, par rencontre de deux réseaux de lignes de Wallner, des dispositions cellulaires aux aspects très variés (*fig.* 6).

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(¹) H. WALLNER, *Z. Physik.*, 114, 1939, p. 368.

(²) D. A. RYDER, *Acta Metallurgica*, 9, nº 1, 1961, p. 73.

(³) E. MENCARELLI et P. A. JACQUET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2477.

(⁴) E. MENCARELLI, H. DE LEIRIS et J. C. NOMINÉ, *Faciès microfractographiques à lignes de Wallner dans les métaux* (à paraître dans les *Mémoires scientifiques* de la *Revue de Métallurgie*).

(8, *boulevard Victor, Paris*, 15ᵉ.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mécanisme de décomposition thermique du polyacétaldéhyde. De l'influence éventuelle de groupements peroxydiques fixés sur la macromolécule.* Note (*) de Mme **Évelyne Deelder** et M. **Maurice Letort**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les fonctions peroxydiques dosées dans le polyacétaldéhyde auxquelles on attribuait l'amorçage de sa dégradation, ne sont pas liées chimiquement à la macromolécule. Lorsqu'elles se forment, elles sont dues à l'autoxydation de traces de monomère incluses dans les micelles; elles sont éliminables par dissolution et précipitation du polymère.

Dès la découverte du polyacétaldéhyde, il a été établi que celui-ci, soumis à la chaleur douce, régénère intégralement l'aldéhyde monomère ([1]). Cependant, si les recherches sur le mécanisme, au reste singulier, de formation du polyacétaldéhyde ont été nombreuses, en particulier dans notre laboratoire [*cf.* ([11])], peu de travaux ont été effectués concernant sa décomposition thermique. Ce sujet mérite cependant d'être étudié; le fait que le polymère donne exclusivement naissance au monomère est une circonstance favorable à l'étude des mécanismes, encore mal connus, de décomposition thermique des macromolécules et, en particulier, des polyacétals dont la fragilité à la chaleur a longuement retardé l'emploi.

Sur la variété élastomère (ou atactique) du polyacétaldéhyde quelques observations ont été faites, soit à l'occasion d'un autre sujet d'étude [([2]), ([3]), ([4])], soit afin de comparer divers polyacétals [([5]), ([6])], mais deux mémoires seulement ont pour objet d'analyser le mécanisme de décomposition, avec ([7]) ou sans ([8]) agent d'amorçage. Dans ce dernier cas, entre 50 et 90°C, la décomposition du polymère en solution dans l'acétate d'éthyle ou le chloroforme se ferait à partir de groupements peroxydiques fixés latéralement sur la chaîne qui porterait une fonction OOH pour 1 000 à 4 000 unités monomères ([8]).

Dans le programme que nous nous sommes fixé, il convenait en tout premier lieu, d'examiner cette conclusion.

Nos expériences ont porté sur le polyacétaldéhyde élastomère préparé par la méthode de « fusion polymérisante » du monomère cristallisé (— 123,3°C) de l'un de nous [*cf.* ([11]) et ([12])]; l'acétaldéhyde titre moins de 20 moles CH_3COOH pour 10^6 moles CH_3CHO et l'initiateur de polymérisation est CH_3COOH à raison de 150 moles pour 10^6 de monomère. Le polymère obtenu, encore gonflé de monomère, est précipité dans de l'eau distillée contenant 1 g $HNaCO_3$ par litre, lavé longuement par trituration à la main dans cette solution, puis à l'eau et séché sous vide jusqu'à poids constant.

Les peroxydes sont dosés par colorimétrie du bleu de méthylène suivant A. Banderet qui nous a communiqué sa méthode avant publication ([13]). Nous avons vérifié sur divers peroxydes de réactivité et type différents

que l'oxydation de la leuco-base est quantitative; la méthode permet de doser, à 20 % près, jusqu'à 10 groupements peroxydiques pour 10^6 unités monomères du polyacétaldéhyde et d'affirmer, si le test est négatif, que le polymère en contient moins de 2 pour 10^6.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Influence de la dissolution-précipitation (DR) sur la teneur apparente en peroxydes du polyacétaldéhyde pour 10^6 *unités monomères.*

	Polymère sec.			Polymère oxydé en solution benzénique pendant t heures par barbotage d'air.			
Échantillon.	Sans DR.	Après 1 DR.	Après 2 DR.	t (h).	Sans DR.	Après 1 DR.	Après 2 DR.
1 *a*	42	$\leqq 2$	–	–	–	–	–
2 *a*	25	$\leqq 2$	–	–	–	–	–
3 *a*	$\leqq 2$	–	–	1	$\leqq 2$	–	–
3 *b*	7	$\leqq 2$	–	2	8	5	$\leqq 2$
3 *c*	63	9	$\leqq 2$	4	200	14	$\leqq 2$
4 *a*	$\leqq 2$	–	–	2	$\leqq 2$	–	–
4 *b*	8	$\leqq 2$	–	–	–	–	–
5 *a*	$\leqq 2$	–	–	2	$\leqq 2$	–	–
5 *b*	13	$\leqq 2$	–	4	145	12	$\leqq 2$
6 *a*	$\leqq 2$	–	–	2	20	$\leqq 2$	–

L'indice *a* se rapporte au polymère fraîchement préparé; les indices *b* et *c* au polymère sec oxydé à l'air pendant quelques jours (*b*) ou 1 mois (*c*).

Ainsi, deux seulement (1 *a*, 2 *a*) des six échantillons examinés immédiatement après leur préparation révèlent des peroxydes. Il en est de même des échantillons exposés à l'air (*b* et *c*), la plus haute teneur correspondant à l'exposition la plus longue (1 mois; 3 *c*). Mais, dans tous ces cas, le lavage (répété dans le cas 3 *c*) annule la teneur en peroxydes.

L'expérience montre (les essais 1 *a* et 2 *a* en particulier en font la preuve) que ce lavage doit être fait avec un très grand soin. Le polymère est dissous à température ambiante dans le benzène pur à raison de 2 à 3 g pour 100 ml. La dissolution étant complète (24 à 48 h), on ajoute à la solution benzénique, en mélangeant, de faibles quantités d'éther de pétrole jusqu'à l'obtention d'un trouble léger. L'addition d'éther est alors ralentie afin d'éviter une précipitation rapide qui laisserait des impuretés incluses dans les micelles. Cinq à huit fois plus d'éther de pétrole que de benzène assurent la précipitation totale; le polymère est alors décanté et séché sous vide jusqu'à poids constant.

Les résultats précédents sont recoupés par les expériences rapportées dans la seconde partie du tableau. Le polyacétaldéhyde est dissous à raison de 1 à 2 g dans 100 ml de benzène et l'on fait barboter de l'air dans cette solution maintenue à 25°C. Il faut au moins 2 h de barbotage pour faire apparaître 20.10^{-6} de peroxydes sur un échantillon frais (6 *a*) et 4 h pour augmenter sensiblement cette teneur dans les échantillons

oxydés (3 *c*, 5 *b*). Mais, là encore, deux dissolutions-reprécipitations du polymère sec, au plus, suffisent pour éliminer les peroxydes.

Du fait de leur trop faible concentration, il n'est pas possible d'identifier directement les peroxydes dosés. Il paraît cependant évident qu'ils proviennent de l'autoxydation de traces de monomère retenues dans le polymère ou qui se forment par autoxydation de celui-ci. A température ambiante l'aldéhyde réagit très rapidement avec l'oxygène pour donner de l'acide peracétique; puis, plus lentement, peracide et aldéhyde conduisent à deux molécules d'acide acétique [(9), (10)]. Nous avons vérifié ces réactions. Dans ces expériences, l'acide peracétique a été identifié par son potentiel de réduction polarographique (o V). Or, c'est précisément cette valeur que nos prédécesseurs (8) et nous, trouvons dans le dosage polarographique de peroxydes sur du polyacétaldéhyde fortement oxydé. Il semble donc bien que les peroxydes dosés dans le polyacétaldéhyde soient de l'acide peracétique inclus.

En conclusion, nos résultats montrent que :

— lorsque le polyacétaldéhyde est soigneusement débarrassé des traces d'acétaldéhyde que sa préparation risque très facilement d'y laisser, il ne contient pas de peroxydes (3 *a*, 4 *a*, 5 *a*, 6 *a*);

— l'autoxydation systématique fait apparaître des traces de peroxydes mais celles-ci sont éliminées par un ou, au plus, deux lavages par dissolution et précipitation.

L'efficacité du lavage permet d'affirmer que *ces peroxydes ne sont, à aucun instant, liés chimiquement à la macromolécule* où ils constitueraient d'inévitables points d'amorçage de la dégradation thermique. Dès lors, il est loisible de penser que la décomposition thermique ne procède pas par ruptures multiples de la chaîne mais à partir des groupements terminaux de celle-ci, du moins pour des températures modérées.

La suite de nos recherches sur le polyacétaldéhyde hautement purifié, fera l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) M. Letort, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 767.
(2) M. Letort et X. Duval, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 58.
(3) J. C. Bevington et R. G. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, A, 196, 1949, p. 363.
(4) F. A. Bovey et R. C. Wands, *J. Polym. Sc.*, 14, 1954, p. 113.
(5) H. E. Podall, D. Lee, N. Filipescu et D. H. Rosenblatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, Atlantic City Meeting, 3, n° 2, septembre 1962, p. 411.
(6) A. I. Iakubtchik et V. S. Chagov, *Zh. Priklad. Khim.*, 7, 1963, p. 1584.
(7) G. Delzenne et G. Smets, *Makromol. Chem.*, 23, 1957, p. 16.
(8) G. Delzenne et G. Smets, *Makromol. Chem.*, 18-19, 1956, p. 82.
(9) M. J. Kagan et G. D. Lubarsky, *J. Phys. Chem.*, 39, 1935, p. 837.
(10) C. E. H. Bawn et J. B. Williamson, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 721.
(11) M. Letort et A. J. Richard, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 752.
(12) P. Mathis, *Thèse*, Nancy, 1954.
(13) A. Banderet, M. Brendle et G. Riess, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 626.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, 35, rue Saint-Dominique, Paris, 7e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le système ternaire* K_2CrO_4-K_2SO_4-H_2O *à* 25 *et* 35°. Note (*) de MM. **Pierre Devrainne** et **Jean-Claude Godeau**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination des isothermes de solubilité dans le système K_2CrO_4-K_2SO_4-H_2O à 25 et 35° et la mesure des paramètres des phases solides en équilibre avec les solutions font apparaître une relation linéaire entre la solubilité saline totale et le volume de la maille.

Si les équilibres dans le système ternaire K_2CrO_4-K_2SO_4-H_2O sont connus depuis longtemps à 25° [(1), (2), (3)] et à 12°,5 (5), les résultats obtenus par les divers auteurs ne concordent que partiellement. Par ailleurs, il semble qu'en dehors des températures indiquées on ne soit en possession d'aucune donnée concernant ce système. Enfin, à notre connaissance, on n'a jamais étudié systématiquement la structure des phases solides en équilibre avec les solutions.

Le système est caractérisé par la lenteur d'établissement des équilibres, ce qui nécessite de grandes précautions dans les manipulations et exclut parfois l'utilisation de techniques classiques. En particulier nous avons observé des points métastables dans les cas où nous avons essayé d'atteindre l'équilibre par abaissement de température de solutions saturées.

Les équilibres sont obtenus par agitation isotherme des mélanges solutions cristaux. La masse relative de corps de fond est faible. On suit l'évolution des systèmes par mesures d'indice et de densité jusqu'à constance de ces grandeurs, ce qui demande la plupart du temps quelques semaines.

A l'équilibre on fait pour chaque solution une mesure de densité et de viscosité après décantation. Une prise est évaporée à sec. Le chrome VI est dosé par potentiométrie (4) et le sulfate est obtenu par différence. La moyenne de trois déterminations par point permet d'avoir une erreur inférieure à 1 %.

Le corps de fond est extrait isothermiquement par aspiration sur une pipe de verre fritté. Les cristaux sont alors enveloppés rapidement dans plusieurs épaisseurs de papier filtre et essorés sur centrifugeuse. Cet essorage est très efficace et le sel étant à l'abri des courants d'air — contrairement à l'essorage centrifuge classique — il n'y a pas de perte d'eau par évaporation. Le résidu cristallin quasi sec contient moins de 1 % d'eau. Cette différence étant de l'ordre de l'erreur des dosages, nous avons omis de faire figurer l'eau dans les résultats expérimentaux (tableaux I et II).

Dans chaque cas, au moins pour l'isotherme à 25°, on fait un cliché de poudre avec montage de Seeman-Bohlin exploité au microdensitomètre. Chacun des clichés ne révèle qu'une seule phase en accord avec le diagramme d'équilibre qui donne une série continue de solutions solides.

TABLEAU I.

Isotherme à 25°.

Densité.	Viscosité c. p.	Composition en g % de solution. K_2CrO_4.	K_2SO_4.	de phase solide. K_2CrO_4.	K_2SO_4.	Paramètres (Å). a.	b.	c.
1,08......	1,05	0	10,75	0	100	5,73	10,08	7,42
1,11......	1,07	4,5	8,6	1,2	98,8	5,74	10,05	7,45
1,12......	1,09	8,3	6,9	1,35	98,65	–	–	–
1,16......	1,14	12,4	5,6	1,45	98,55	5,75	10,13	7,45
1,17......	1,16	15,8	4,7	2,2	97,8	5,75	10,13	7,48
1,20......	1,21	19,6	3,9	3,55	96,45	5,75	10,14	7,50
1,20......	1,24	22,9	3,1	6,8	93,2	5,81	10,18	7,51
1,28......	1,38	28,7	2,2	9,0	91,0	5,83	10,20	7,53
1,31......	1,44	30,90	1,9	22,8	77,2	5,89	10,32	7,59
1,33......	1,51	32,6	1,8	37,5	62,5	–	–	–
1,355.....	1,57	34,3	1,55	57,4	42,6	–	–	–
1,37......	1,67	35,90	1,25	72,3	27,7	5,91	10,36	7,60
1,375.....	1,64	36,6	1,15	81,5	18,5	–	–	–
1,38......	1,67	37,9	0,8	92,1	7,9	5,91	10,40	7,61
1,38......	1,72	38,4	0,45	96,1	3,9	5,915	10,40	7,61
1,39......	1,72	39,1	0	100	0	5,92	10,40	7,61

TABLEAU II.

Isotherme à 35°.

Densité.	Viscosité c. p.	Composition en g % de solution. K_2CrO_4.	K_2SO_4.	de phase solide. K_2CrO_4.	K_2SO_4.
1,09.........	0,90	0	12,1	0	100
1,12.........	0,91	4,2	10,1	1,33	98,67
1,16.........	0,98	10,05	8,3	1,93	98,07
1,19.........	1,02	15,2	7,1	3,18	96,82
1,21.........	1,06	17,85	6,1	3,98	96,02
1,22.........	1,09	21,5	5,25	5,75	94,25
1,30.........	1,16	26,55	4,3	9,10	90,9
1,31.........	1,22	31,0	3,4	18,45	81,55
1,35.........	1,34	34,1	2,95	23,60	76,40
1,36.........	1,35	35,4	2,65	26,4	73,6
1,37.........	1,40	37,0	2,0	58,6	41,4
1,40.........	1,48	38,3	1,6	86,3	13,7
1,41.........	1,49	38,8	1,45	90,9	9,1
1,40.........	1,49	39,5	0,65	98	2,0
1,40.........	1,48	39,8	0	100	0

Le choix des raies convenables permet de déterminer les paramètres *a*, *b*, *c* de la maille pour chaque échantillon. Les résultats numériques figurent au tableau I.

Il ressort de ces mesures que les paramètres varient rapidement lorsque la teneur en chromate du cristal mixte passe de 0 à 25 % puis très peu entre 25 et 100 % donc que la loi de Vegard est loin d'être suivie.

Si par ailleurs on considère la composition des solutions en équilibre avec les cristaux, on voit que la solubilité totale varie fortement lorsque la teneur en chromate du cristal passe de 0 à 25 % puis faiblement entre 25

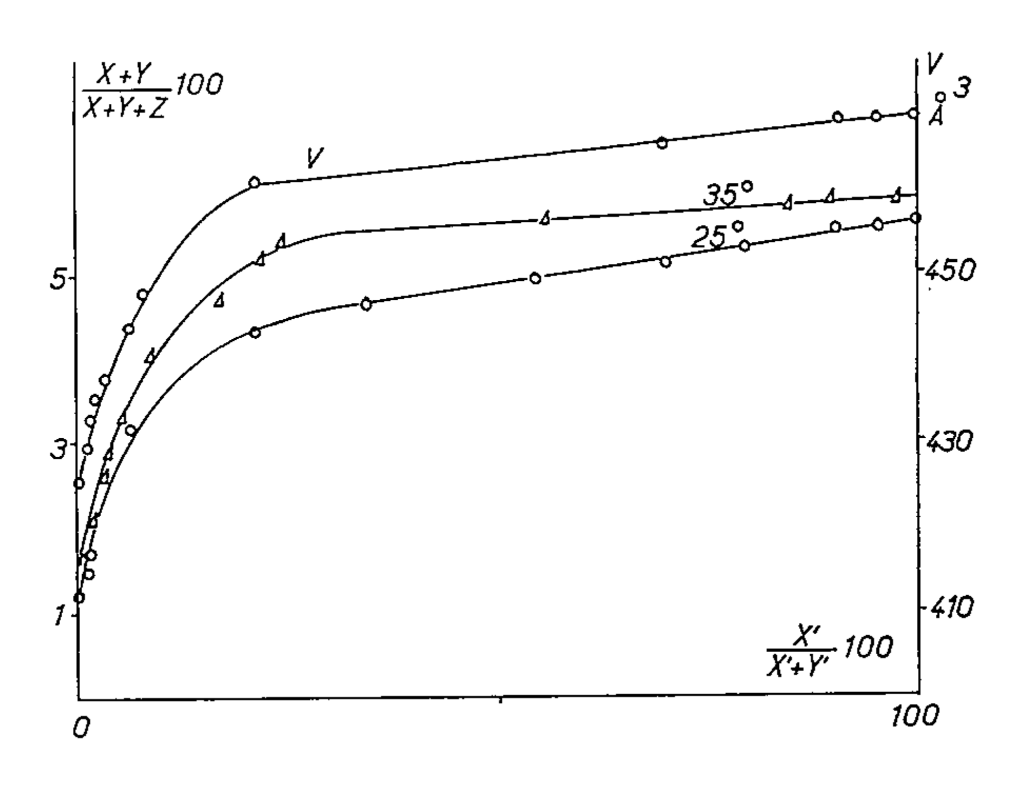


Fig. 1.

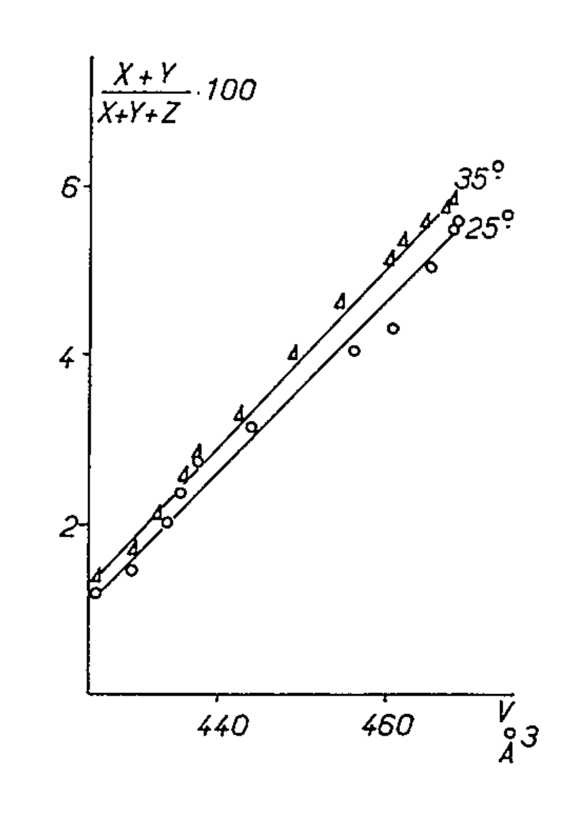


Fig. 2.

et 100 %. La figure 1 montre la variation de $V = a \times b \times c$ (déterminés à 25°) et de $[(X + Y)/(X + Y + Z)] \times 100$ en fonction du pourcentage de chromate dans le solide $[X'/(X' + Y')] \times 100$. X, Y et Z sont respectivement le nombre de moles de chromate, de sulfate et d'eau en solution. Mettant en parallèle ces deux résultats nous avons tracé les courbes $[(X + Y)/(X + Y + Z)] \times 100$ en fonction de V (*fig.* 2).

Ces courbes sont des droites dans les limites des erreurs expérimentales. On voit que l'apparition des premiers ions CrO_4^{--} dans le réseau de sulfate dilate, en valeur relative, fortement ce dernier. La diminution d'énergie réticulaire qui en résulte serait responsable de l'augmentation de solubilité.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) Fóck, *Z. Kryst. und Minér.*, 28, 1898, p. 365-397.
(2) Amadori, *Atti. Accad. Lincei*, 21-I, 1912, p. 667-673; 22-I, 1913, p. 453-609; 22-II, 1913, p. 333.
(3) Makarov et Druzhinim, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.* (Sér. Chim.), 1937, p. 1291-1339.
(4) Belcher et Nutten, *Quantitative Inorganic Analysis*, p. 312-313 et 106-107.
(5) L. Stibing, *Z. Krist.*, 41, 1906, p. 615.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
103, *rue B.-Delespaul. Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure de dérivés de métaux carbonyle contenant des liaisons métal-métal.* Note (*) de MM. **Olivier Kahn** et **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

On décrit la préparation de deux types, mononucléaire et dinucléaire, de complexes dérivés du fer carbonyle contenant des liaisons du fer avec les éléments mercure, plomb et étain. Les structures de ces composés ont été déterminées par une étude infrarouge et des mesures de moment dipolaire. Une première approximation est ainsi obtenue sur la nature de la liaison fer-métal dans ces composés.

Les études sur les dérivés des métaux carbonyle contenant une ou plusieurs liaisons M—M′, M étant le métal de transition coordiné aux CO et M′ un métal des colonnes I *b*, II *b* ou IV *b* de la classification périodique, ont fait récemment l'objet de nombreuses publications [([1]) à ([9])].

Le caractère spécifique de ces composés réside en la nature de la liaison M—M′ qui met en jeu deux orbitales de types différents : une orbitale d pure du métal de transition et une orbitale hybridée sp du métal M′.

La présente Note concerne la structure de deux types de composés : les mononucléaires $Fe(CO)_4(M'R_n)_2$ (M′=Hg, avec $n=1$; M′=Pb ou Sn, avec $n=3$; R = alkyl) et les dinucléaires $(Fe(CO)_4M'R_2)_2$ (M′=Pb ou Sn; R = alkyl). Nous avons pour la première fois isolé les complexes $Fe(CO)_4(PbR_3)_2$ et $Fe(CO)_4(SnR_3)_2$ dont Hein avait pressenti l'existence [([10]), ([11])].

Les mononucléaires et les dinucléaires ont été préparés par l'action, à température ordinaire et dans une atmosphère inerte, d'un halogénure organométallique (ClHgR et $ClM'R_3$, avec M′=Pb ou Sn pour les mononucléaires; $Cl_2M'R_2$, avec M′=Pb ou Sn pour les dinucléaires) sur une solution aqueuse de l'ion $Fe(CO)_4^{--}$. L'isolement se fait, soit par extraction, soit par évaporation sous vide suivie d'une recristallisation.

Analyse : $Fe(CO)_4(HgCH_3)_2$, calculé %, C 12,02; H 1,00; trouvé %, C 12,26; H 1,10. $(Fe(CO)_4Sn(C_4H_9)_2)_2$, calculé %, C 35,96; H 4,53; trouvé % C 36,20; H 4,54.

Analyse vibrationnelle. — Les fréquences des vibrations C—O des deux types de complexes sont données dans les tableaux I et II. Les spectres caractéristiques sont représentés sur la figure 1.

TABLEAU I.

Fréquences des vibrations C—O (cm^{-1}) *des composés mononucléaires en solution dans le n-hexadécane.*

Mode de vibration.	$Fe(CO)_4(HgR)_2$. R = Me.	$Fe(CO)_4(HgR)_2$. R = Bu.	$Fe(CO)_4(PbEt_3)_2$.	$Fe(CO)_4(SnMe_3)_2$.
A_1 (CO ax)	2 047,5	2 042	2 040,3	2 057,2
B_1 (CO éq)	1 989,0	1 982,5	1 985	1 998
A_1 (CO éq)	1 977,5	1 970	1 975,5	1 987
B_2 (CO ax)	1 956,0	1 950	1 958,1	1 968,3

TABLEAU II.

Fréquences des vibrations C—O (cm^{-1})
des composés dinucléaires en solution dans le n-hexadécane.

Mode de vibration.	$(Fe(CO)_4PbEt_2)_2$.	$(Fe(CO)_4SnR_2)_2$. R = Me.	R = Et.	R = Bu.
(*)	2 048,6	2 064,5	2 060,4	2 060,2
B_{2u} (CO ax)	2 030,6	2 045,2	2 041,2	2 041,0
B_{3u} (CO éq)	1 984,8	1 998,0	1 993,6	1 993,0
B_{1u} (CO ax)	1 975,5	1 987,1	1 981,8	1 981,0
B_{2u} (CO éq	1 962,5	1 974,8	1 969,5	1 968,8

(*) Cette bande dont l'intensité est extrêmement faible est attribuée à la vibration de combinaison de C—O avec C—Fe—C.

Les quatre bandes C—O observées pour les complexes du premier type indiquent une structure *cis* ([12]), confirmée par le moment dipolaire, 2,1 D., de $Fe(CO)_4(HgCH_3)_2$, en même temps que l'absence de CO pont. Il est

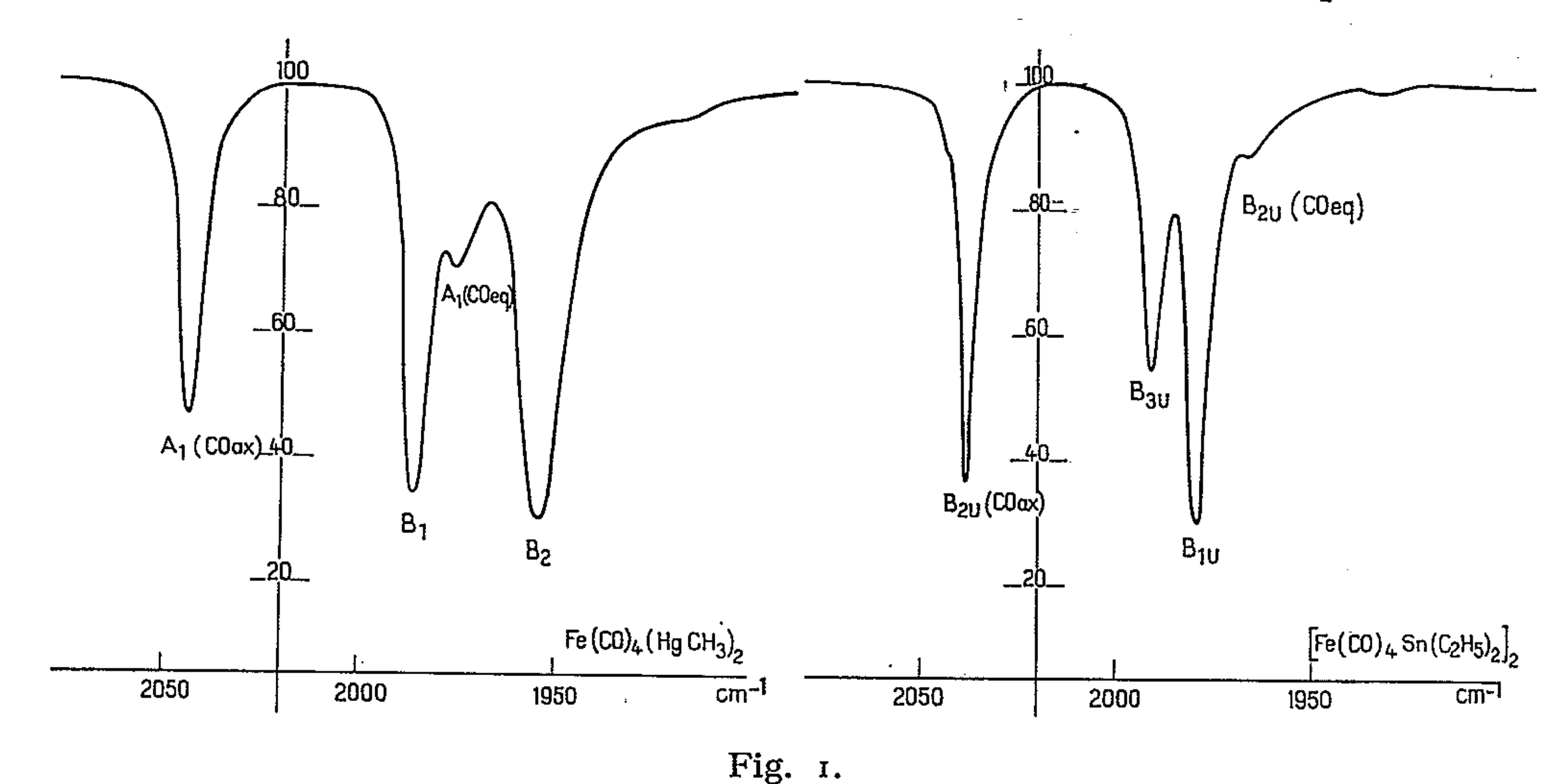


Fig. 1.

très probable que la symétrie locale des quatre CO est $\mathcal{C}_{2v}$; dans cette hypothèse, nous avons pu faire l'attribution de la bande B_2 qui doit avoir l'intensité maximale. De plus, nous avons attribué les autres bandes par leur analogie de position avec celles de *cis*-$Mo(CO)_4L_2$ ([12]). On constate alors qu'un transfert très important d'intensité entre les deux bandes A_1 s'est produit, indiquant que dans ces complexes les constantes d'interaction entre les CO sont différentes de ce qu'elles sont dans *cis*-$Mo(CO)_4L_2$. De plus, dans le cas étudié, il y a un couplage intense des fréquences des deux bandes A_1 qui a pour effet d'amener la fréquence A_1 (CO éq) à une valeur plus basse que celle de la fréquence B_1.

Des phénomènes semblables se manifestent dans le cas des complexes dinucléaires (tableau II) pour lesquels nous proposons la structure $\mathcal{D}_{2h}$ représentée sur la figure 2. L'existence d'un centre de symétrie est confirmée par la très faible valeur du moment dipolaire de $(Fe(CO)_4SnBu_2)_2$: 0,8 D.

On remarque que les fréquences des vibrations CO homologues (B_1 des mononucléaires et B_{3u} des dinucléaires ; B_2 des mononucléaires et B_{1u}(CO ax)

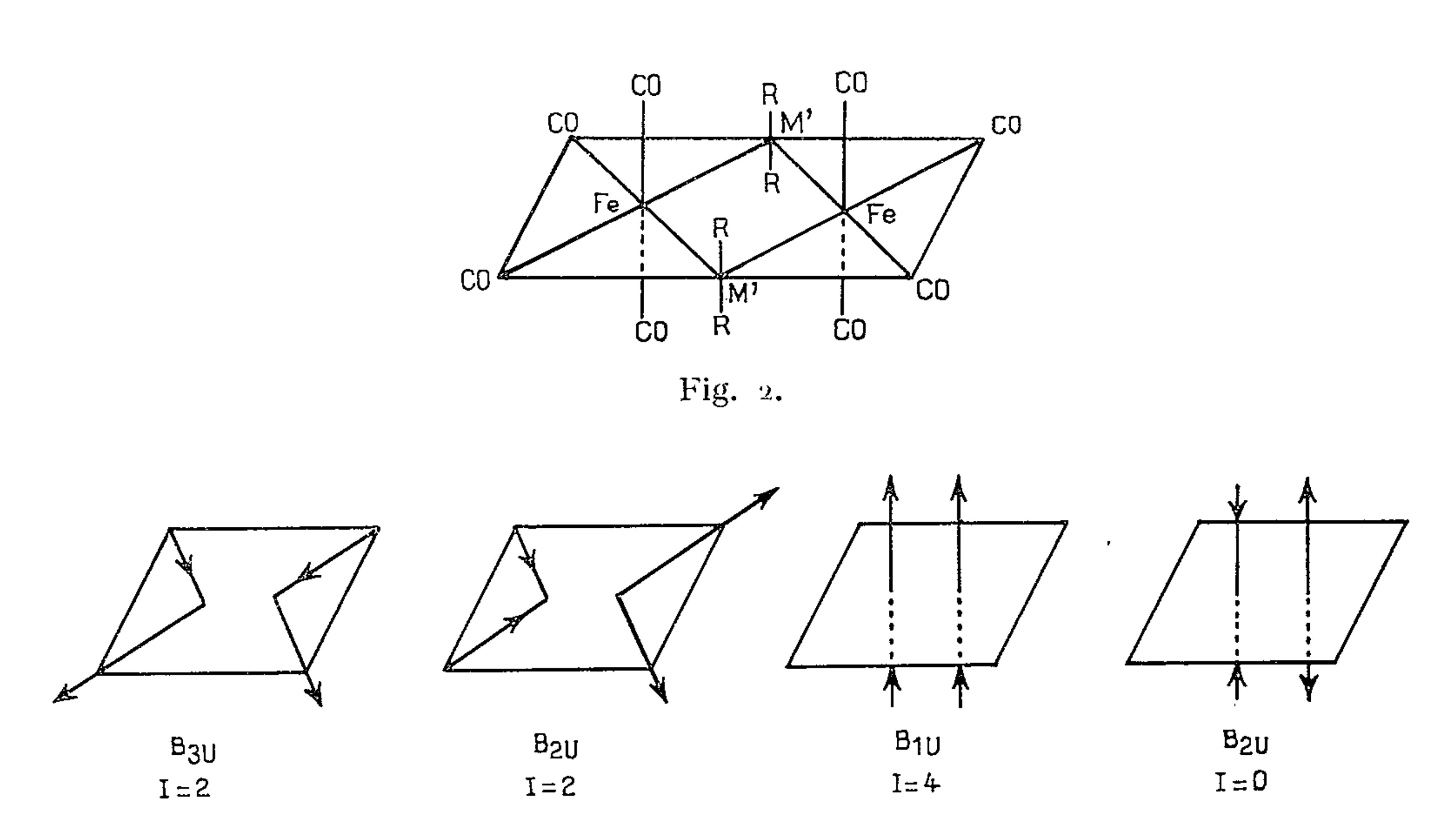


Fig. 2.

Fig. 3. — Mode de vibrations et intensités comparées calculées des bandes d'extension C—O actives en infrarouge des complexes dinucléaires.

des dinucléaires) des deux types de complexes sont très voisines. Ainsi la liaison M'—R des mononucléaires doit être très semblable, du point de vue des transferts de charge, à la liaison $M'—Fe(CO)_4$ qui la remplace dans les dinucléaires. On en conclut que, dans les complexes étudiés, la liaison Fe—M' a un caractère covalent comparable à celui des liaisons M'—R(R = alkyl).

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) W. Hieber et R. Breu, *Ber.*, 90, 1957, p. 1270.
(2) R. B. King et F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3833.
(3) R. D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2486.
(4) R. S. Nyholm et K. Vrieze, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 138.
(5) A. S. Kasenally, R. S. Nyholm et M. H. B. Stiddard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1884.
(6) E. Coffey, J. Lewis et R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1741.
(7) R. S. Nyholm et K. Vrieze, *Chem. Ind.*, 1964, p. 318.
(8) K. A. Keblys et M. Dubeck, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1646.
(9) A. J. Chalk et J. F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1133.
(10) F. Hein et H. Pobloth, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 248, 1941, p. 84.
(11) F. Hein et E. Heuser, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 255, 1947, p. 125.
(12) R. Poilblanc et M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1301.

(*Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réduction de l'acide silico-12-tungstique.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Gilbert Hervé**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction électrolytique de l'acide silico-12-tungstique en milieu acide (pH $\leq$ 4) conduit à deux dérivés réduits renfermant respectivement 1 et 2 atomes de tungstène à l'état pentavalent. Leur domaine de stabilité en solution aqueuse est précisé.

La réduction partielle des hétéropolyacides tungstiques conduit à des composés colorés en bleu intense qui ont été étudiés par P. Souchay [1] qui a notamment montré que, dans le cas de l'acide silico-12-tungstique, on ne peut réduire plus de 4 W sans détruire la structure primitive du complexe.

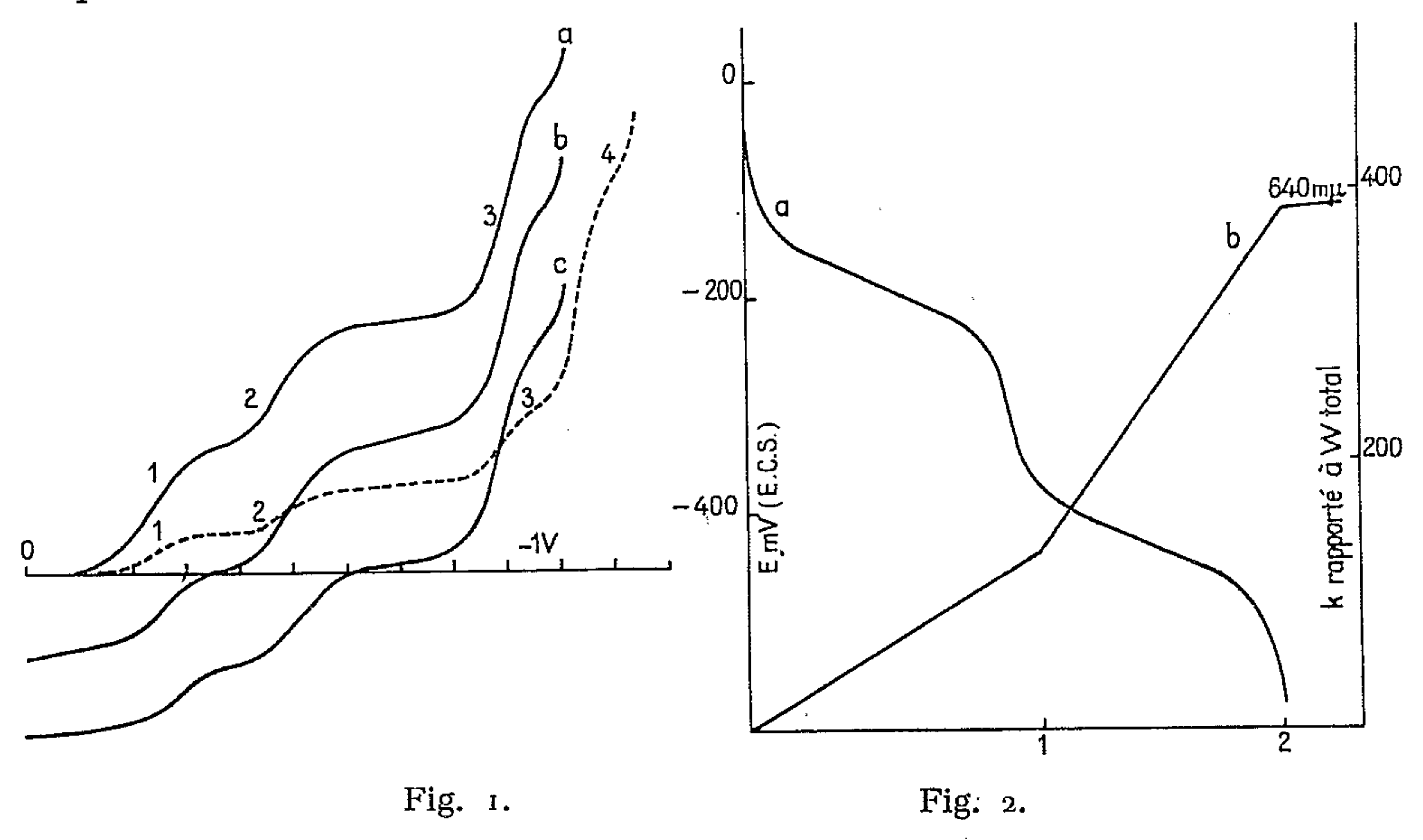


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Les vagues correspondantes sont repérées par le même numéro.

Par réduction chimique (cadmium ou zinc) Hahn et Becker [2] ont obtenu l'acide réduit à 2 e^-. Toutefois cette méthode chimique est peu souple et ne précise pas les possibilités d'existence d'autres dérivés réduits. Aussi l'étude de la réduction électrolytique de l'acide silico-12-tungstique a-t-elle été reprise afin de préciser la nature et les conditions d'existence des composés intermédiaires de réduction. Il est par ailleurs intéressant de comparer les résultats obtenus avec ceux relatifs à la réduction de l'acide silico-12-molybdique [3].

1. *Étude polarographique.* — L'acide silico-12-tungstique présente à l'électrode à gouttes de mercure quatre vagues de réduction (*fig.* 1, courbe pointillée, la courbe *a* étant à une échelle trois fois plus grande) la dernière n'étant décelable qu'en milieu de pH suffisamment élevé (tampon acétique pH 4) pour n'être pas masquée par la décharge des ions H^+. Les $E_{1/2}$

des deux premières, — 0,24 et — 0,48 V respectivement par rapport à l'électrode à calomel saturée, sont indépendants du pH contrairement au $E_{1/2}$ de la troisième qui passe de — 0,60 V en milieu HCl 1 M à — 0,95 V en tampon acétique pH 4.

Les hauteurs des deux premières vagues sont égales, la troisième étant environ deux fois plus grande. La comparaison avec les vagues de réduction

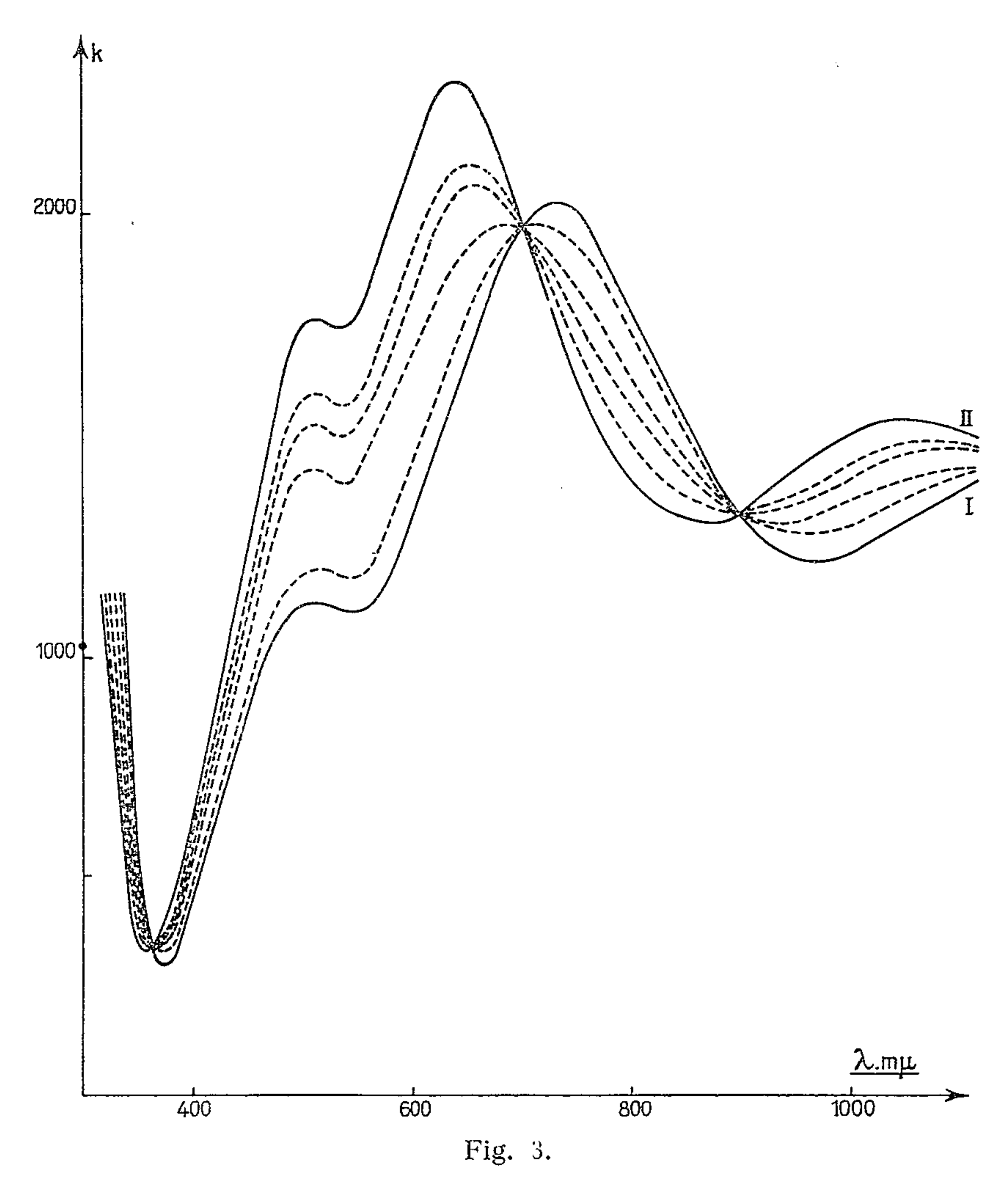


Fig. 3.

du métatungstate dans le même milieu montre que les deux premières vagues correspondent à des étapes de 1 e^-.

2. *Réduction électrolytique.* — Les solutions d'acide silicotungstique, de concentrations comprises entre 0,02 et 0,2 M en tungstène, ont été réduites électrolytiquement à potentiel contrôlé sur cathode de mercure et sous atmosphère inerte. L'avancement de la réduction est suivi en dosant W^V par $KMnO_4$. L'étude a été faite soit en milieu HCl 0,5 M, soit en milieu tamponné chloroacétique ou acétique 0,5 M. Les résultats obtenus sont identiques quel que soit le milieu. Nous désignerons par *n* le nombre d'atomes de tungstène (sur les 12) à l'état pentavalent.

a. Les courbes donnant le potentiel redox et la densité optique en fonction de *n* présentent deux points d'équivalence pour $n = 1$ et $n = 2$ (*fig*. 2, courbes *a* et *b*) mettant ainsi en évidence deux composés réduits que nous noterons respectivement (I) et (II) et dont les spectres d'absorption rapportés à la concentration en tungstène réduit sont donnés sur la figure 3 (traits pleins).

Ces résultats sont confirmés par les polarogrammes des solutions réduites : pour le dérivé réduit I la première vague est anodique (*fig*. 1, *b*) et pour le dérivé II, les deux premières vagues sont anodiques (*fig*. 1, *c*). Toutefois, on observe une anomalie : les vagues anodiques ont une hauteur environ deux fois plus faible que celle observée avec les solutions non réduites,

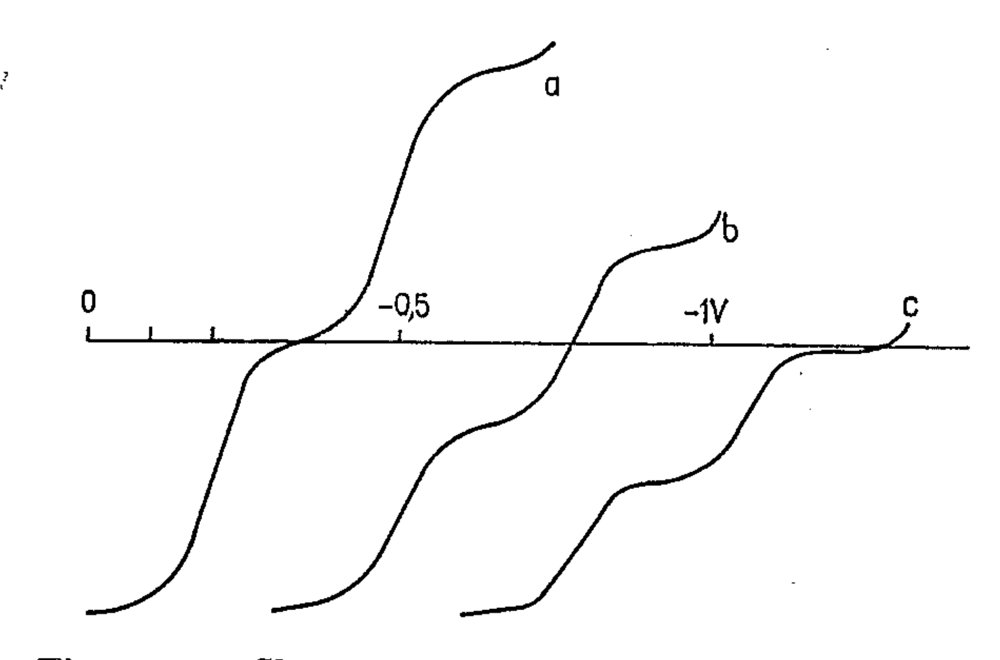


Fig. 4. — Chaque courbe est décalée de 0,3 V par rapport à la précédente.

alors que la partie cathodique du polarogramme est inchangée, ce qui élimine l'hypothèse d'une destruction partielle des dérivés réduits. Nous avons alors utilisé comme électrode polarisable une électrode de platine tournante qui permet d'observer à pH 4 la première vague de réduction. Le dérivé réduit I présente alors une vague anodique de hauteur égale à la vague cathodique de l'acide non réduit. De même le dérivé II présente sur platine à pH 8 (tampon carbonate) deux vagues anodiques égales et de même hauteur que la vague de l'acide non réduit. Il semble donc que l'anomalie observée à l'électrode à gouttes de mercure soit due à un phénomène au niveau de la goutte.

b. Les deux composés réduits sont stables en milieu acide et à des pH beaucoup plus élevés que l'acide non réduit. En effet, alors que ce dernier se décompose dès pH 4,2, le composé I est stable jusqu'à pH 8 et le composé II jusqu'à pH 11.

A pH < 8, le composé I subit une dismutation étudiée (entre pH 8 et 11 en tampon ammoniacal) en suivant l'évolution du polarogramme sur platine et du spectre d'absorption. La deuxième vague initialement cathodique (*fig*. 4, *a*) passe progressivement dans la région anodique (*fig*. 4, *b*) et l'on obtient finalement le polarogramme du composé II (*fig*. 4, *c*). La dismutation conduit donc au composé II et au silicotungstate

non réduit décomposé en ses constituants à ce pH. Ce résultat est confirmé par le spectre d'absorption qui tend progressivement vers celui du composé II, l'obtention de points isobestiques prouvant l'existence des deux seuls composés absorbants I et II (*fig.* 3), traits pointillés. La dismutation s'écrit donc symboliquement

$$2\,(\mathrm{I})^{6-} + 20\,\mathrm{OH}^- \rightarrow (\mathrm{II})^{6-} + \mathrm{SiO_2} + 12\,\mathrm{WO_4}^{=} + 10\,\mathrm{H_2O}.$$

A pH 11, le composé II subit également une dismutation actuellement étudiée.

c. Si la réduction est poursuivie au-delà de $n = 2$ dans les conditions précédentes (pH ≤ 4) en imposant un potentiel correspondant au palier de la troisième vague, le processus de réduction se complique : elle se poursuit au-delà de $n = 4$ contrairement à ce que prévoit le polarogramme, les courbes potentiel Red — Ox et densité optique en fonction de n ne présentent aucun point d'équivalence; le polarogramme est également profondément modifié. A pH ≤ 4 la réduction ne peut donc être poursuivie au-delà de $n = 2$ sans destruction de l'acide silicotungstique.

L'étude polarographique des dérivés réduits I et II en milieu alcalin indique qu'il est possible de poursuivre la réduction en évitant cette destruction.

3. L'analogie des acides silico-12 et phospho-12-tungstiques nous a conduits à rechercher si cette analogie se retrouve chez leurs dérivés réduits.

Comme l'acide silicotungstique, l'acide phosphotungstique présente en milieu acide trois vagues de réduction correspondant à des étapes de 1,1 et 2 e^- respectivement contrairement à ce que pense Kennedy ([4]) qui admet des étapes de 2,2 et 4 e^-.

Notons que les $E_{1/2}$ de ces vagues : 0, — 0,30 et — 0,60 V par rapport à l'électrode à calomel saturée sont nettement plus positifs que ceux relatifs à l'acide silicotungstique.

La réduction électrolytique montre l'existence en milieu acide de deux dérivés réduits renfermant 1 et 2 W pentavalents dont les spectres d'absorption sont pratiquement identiques à ceux des dérivés correspondants de l'acide silicotungstique. Toutefois leur domaine de stabilité en solution est nettement plus restreint : le dérivé I se dismute dès pH 4 et le dérivé II à partir de pH 8 (ce qui recoupe la plus faible stabilité de l'acide non réduit qui se décompose dès pH 1,7).

La réduction ne peut être poursuivie sans destruction qu'en opérant à pH plus élevé.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 19, 1944, p. 102.
([2]) H. Hahn et W. Becker, *Naturwissenschaften*, 50, n° 11, 1963, p. 402-403.
([3]) P. Souchay et R. Massart, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1297.
([4]) J. H. Kennedy, *Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2701.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris,*
8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude à haute température des transformations allotropiques des sesquioxydes d'yttrium, d'erbium et de thulium.* Note (*) de MM. **Marc Foëx** et **Jean-Pierre Traverse**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude des sesquioxydes d'yttrium, d'erbium et de thulium par analyse thermique et par diffraction de rayons X à haute température, fait apparaître dans chaque cas l'existence d'une forme hexagonale au-dessus de 2 300°C environ.

On sait que les sesquioxydes d'yttrium, d'erbium et de thulium cristallisent ordinairement sous la forme cubique C [(1), (2)].

L'étude par analyse thermique des deux premiers de ces oxydes au cours du refroidissement suivant leur fusion au four solaire (3), fait apparaître,

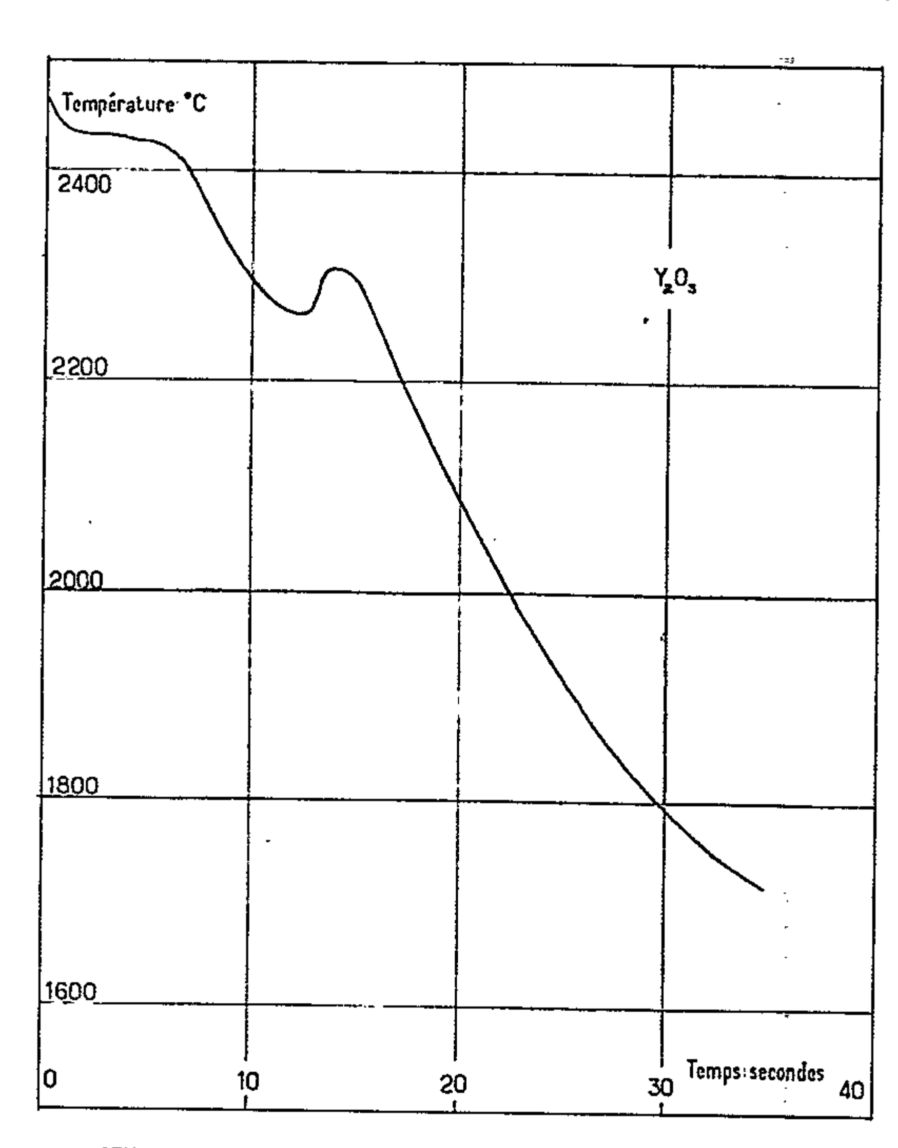


Fig. 1. — Courbe température-temps observée lors du refroidissement du sesquioxyde d'yttrium fondu au four solaire.

en dehors de la solidification, une anomalie très accusée, vers 2 300°C, accompagnée d'une augmentation brusque de la température (*fig.* 1 et 2).

L'examen aux rayons X (4) effectué en faisant varier la nature du ruban métallique chauffant (tungstène ou rhénium) supportant le produit et la nature de l'atmosphère (hydrogène ou hélium), a permis de mettre en évidence l'existence à haute température d'une nouvelle forme cristalline. Cette forme H, probablement hexagonale, a de grandes analogies avec la variété A, présentée par les sesquioxydes des premiers éléments de la série des terres rares.

Les spectres obtenus sont schématiquement représentés sur les figures 3 et 4. Vers 2 200°C (*) la forme cubique C existe encore seule. On note ensuite, à température croissante, l'apparition de la forme H, qui devient peu à peu prédominante. Cette dernière forme cristalline est orientée sur le plan du ruban, les raies 002 et 004 devenant particulièrement intenses; ce phénomène s'amplifie lorsqu'on approche du point de fusion, les autres raies de la forme H disparaissant alors pratiquement de même que les raies appartenant à la forme cubique. Au cours du refroidissement la variété C de départ se forme à nouveau. Il convient de noter que les

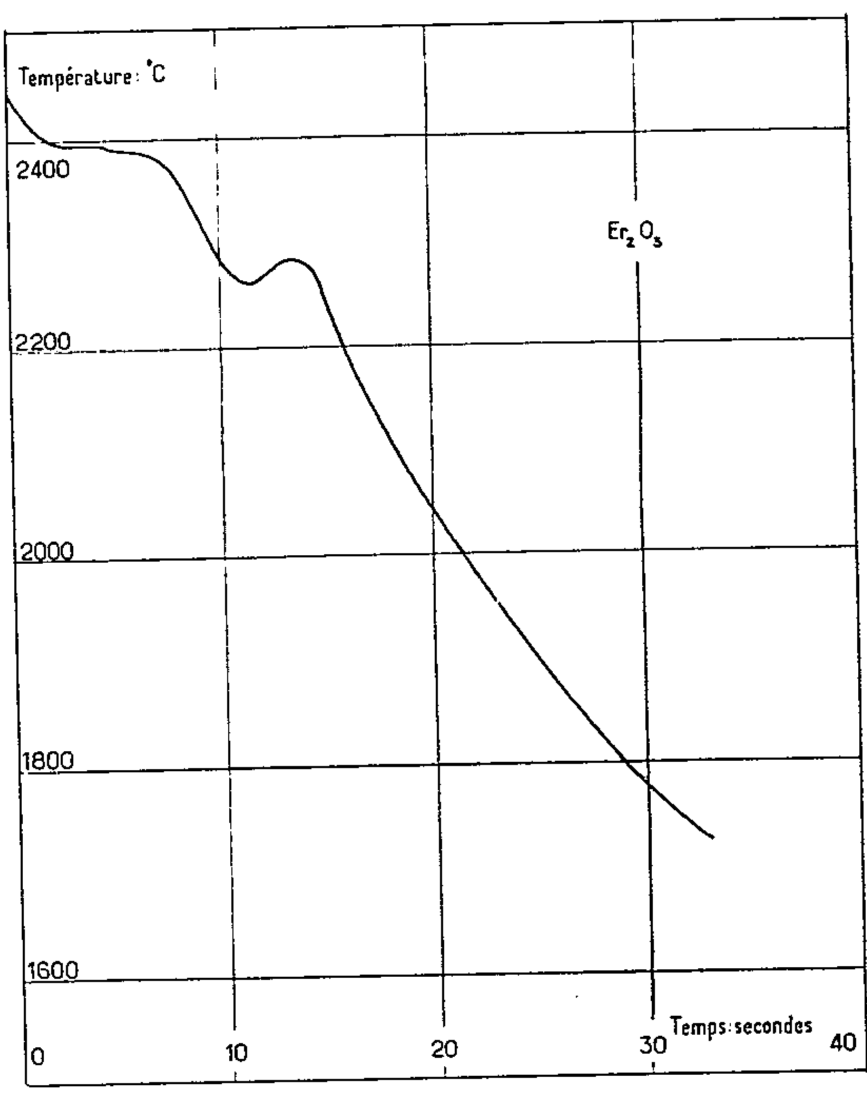


Fig. 2. — Courbe température-temps observée lors du refroidissement du sesquioxyde d'erbium fondu au four solaire.

résultats obtenus sont sensiblement les mêmes quelle que soit la nature du ruban ou de l'atmosphère utilisée.

D'après les résultats précédents on aurait comme paramètre de la forme hexagonale H :

pour Y_2O_3 vers 2 380°C :

$$a = 3{,}81 \text{ Å}, \qquad c = 6{,}09 \text{ Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}60$$

et pour Er_2O_3 vers 2 300°C :

$$a = 3{,}78 \text{ Å}, \qquad c = 6{,}05 \text{ Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}60.$$

Le sesquioxyde de thulium, trop rare, n'a pu être étudié par analyse thermique. L'examen aux rayons X fait apparaître à haute température, deux raies nouvelles (3,019 et 1,509 Å à 2 280°C). Il s'agirait des raies 002

et 004 de la forme H, précédemment identifiée pour Y_2O_3 et Er_2O_3, les autres raies n'étant pas visibles, par suite probablement d'une très forte orientation du produit sur le ruban chauffant support. D'après ces spectres X on aurait : $c = 6{,}04$ Å à 2 280°C.

Les résultats obtenus pour Y_2O_3, Er_2O_3 et Tm_2O_3, tant par analyse thermique que par diffraction de rayons X à haute température, font apparaître une transformation directe hexagonale H ⇌ cubique C, vers 2 300°C, sans passage par la forme monoclinique B. La forme H

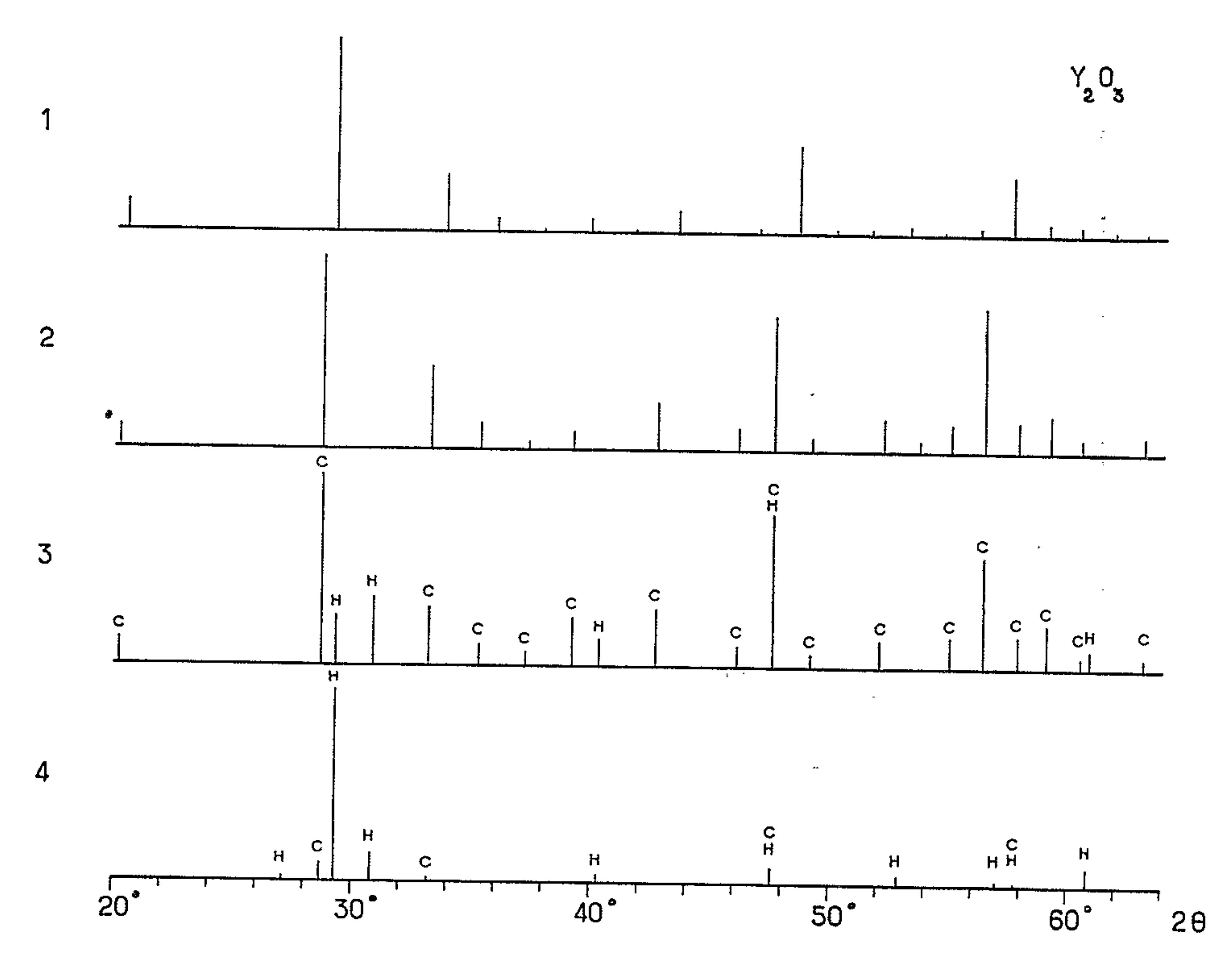


Fig. 3. — Spectres de Debye-Scherrer (Cu K_α) du sesquioxyde d'yttrium.
(1) forme C à la température ambiante;
(2) forme C vers 2 200°C;
(3) formes C et H vers 2 330°C;
(4) formes C et H vers 2 380°C.

stable à haute température n'a pu jusqu'à présent être obtenue à la température ambiante, même au moyen d'une trempe énergique. Il convient de noter que les courbes d'analyse thermique établies antérieurement dans le cas des sesquioxydes de dysprosium et d'holmium ([4]), présentaient deux anomalies, au lieu d'une seule, correspondant, dans le sens des températures décroissantes, à une transformation hexagonale-monoclinique, et au passage de la forme monoclinique à la forme cubique.

A titre comparatif il convient de noter que l'étude aux rayons X à haute température des sesquioxydes d'ytterbium et de lutétium, n'a pas permis

de mettre en évidence de forme nouvelle de ces oxydes qui restent cubique C. L'analyse thermique de Yb_2O_3 fait cependant parfois apparaître une anomalie à une température très proche du point de fusion. Le sesquioxyde de lutétium serait donc peut-être le seul des oxydes des terres yttriques, exempt de transformation à haute température.

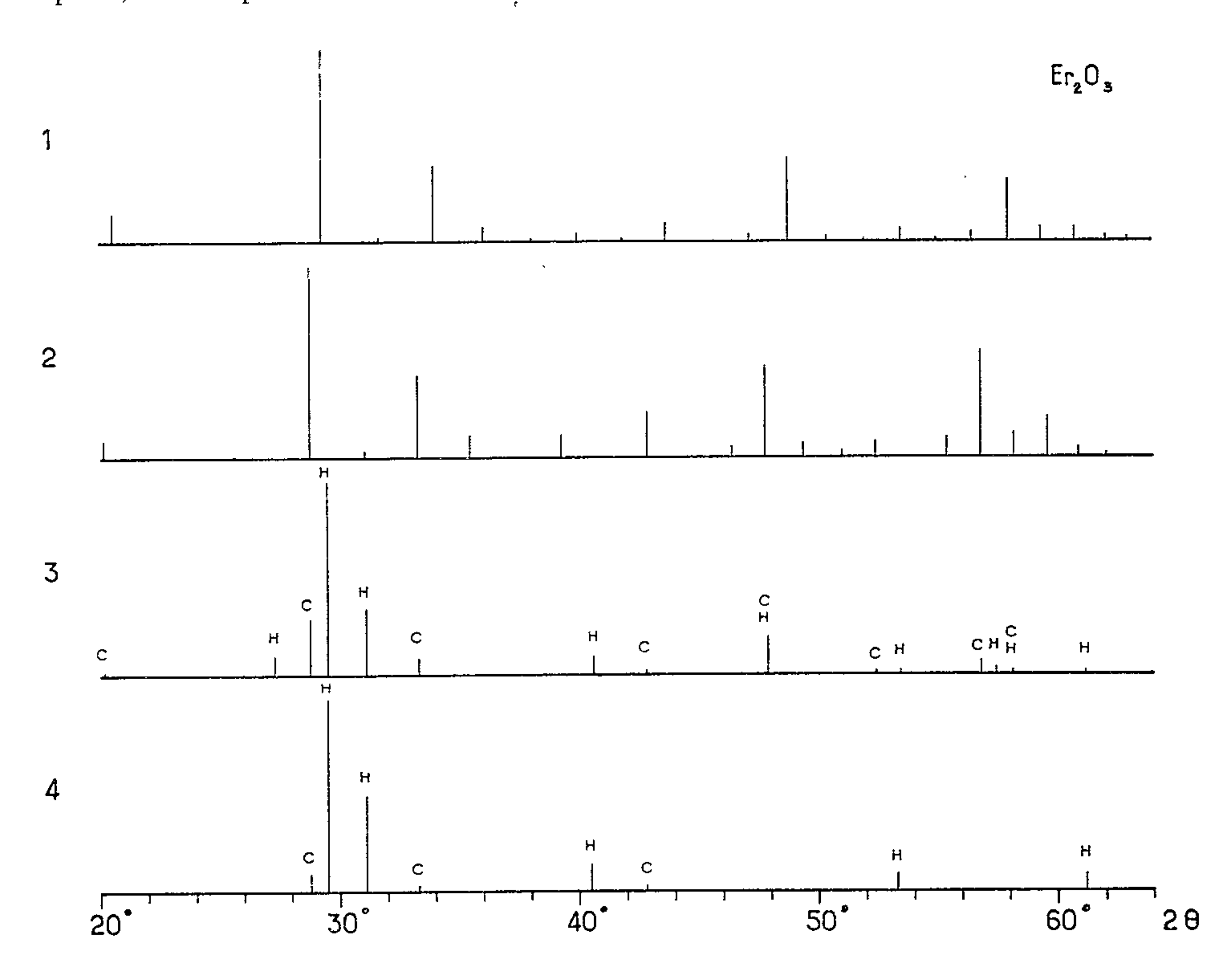


Fig. 4. — Spectres de Debye-Scherrer (Cu K_α) du sesquioxyde d'erbium.
(1) forme C à la température ambiante;
(2) forme C vers 2 200°C;
(3) formes C et H vers 2 300°C;
(4) formes C et H vers 2 350°C.

(*) Séance du 20 septembre 1965.

(1) PAULING et SHAPPEL, *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 128.
(2) I. WARSHAW et R. ROY, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2048.
(3) M. FOËX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 137.
(4) M. FOËX, J. P. TRAVERSE et J. P. COUTURES, *Comptes rendus*, 265, 1965, p. 3670.

(5) La valeur moyenne du facteur d'émission adoptée (0,65 μ) est de 0,5 vers 2 200°C et 0,6 entre 2 300 et 2 400°C.

(Laboratoire des Ultra-Réfractaires du Centre National de la Recherche Scientifique, Montlouis, Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude en phases solide-gaz des systèmes binaires* $LiNO_3$-$H_2O_{(g)}$ *et* $NaHSO_4$-$H_2O_{(g)}$. Note (*) de Mme GINETTE WATELLE-MARION, MM. JEAN-CLAUDE NIEPCE et MICHEL LALLEMANT, présentée par M. Georges Champetier.

Chacun des sels étudiés possède une phase anhydre et une phase hydratée susceptibles de devenir déliquescentes dans les conditions précisées par le diagramme pression-température. Ce diagramme est déterminé par thermogravimétrie pour des pressions de vapeur d'eau allant de 5 à 50 mm de mercure. Le type de courbes trouvées, en relation étroite avec les courbes de solubilité, caractérise de tels systèmes.

Les expériences sont réalisées en thermobalance du type Mac Bain munie d'un système enregistreur et conçue pour travailler sous pression de vapeur d'eau contrôlée. La masse de l'échantillon est d'environ 15 mg, sa granulométrie comprise entre 10 et 15 μ et la vitesse de montée et de descente de température varie entre 1 et 10°C/h.

Deux hydrates : $LiNO_3$, $3\,H_2O$ et $NaSHO_4$, H_2O se manifestent dans le domaine pression-température exploré. Les sels anhydres et leurs hydrates peuvent devenir déliquescents dans les conditions précisées par les courbes de tension de vapeur des solutions saturées. Les phénomènes d'hydratation et de déliquescence se signalent, sur les isobares, par des augmentations de la masse de l'échantillon. Les changements de pente observés permettent de tracer les courbes pression-température représentées sur les figures 1 et 2, courbes qui limitent les domaines de stabilité des diverses phases.

L'étude du système $LiNO_3$-H_2O_g a permis d'obtenir les résultats ci-après.

Lorsque la pression de vapeur d'eau réalisée au-dessus du sel anhydre est inférieure à 11 mm de mercure, les isobares présentent en descente de température, deux cassures de plus en plus rapprochées au fur et à mesure que la pression augmente. A l'aide des valeurs p et t ainsi déterminées on construit les courbes (b) et (c) de la figure 1 correspondant respectivement aux équilibres (1) et (2).

(1) $LiNO_{3(s)} + 3\,H_2O_{(g)} \rightleftharpoons LiNO_3, 3\,H_2O_s$

(2) $\begin{cases} LiNO_3, 3\,H_2O_{(s)} \rightleftharpoons \text{sel en solution}, \\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}. \end{cases}$

La courbe relative à l'équilibre (1) répond à l'équation

$$\log p_{\text{atm}} = 7,49 - \frac{2\,930}{T}$$

et conduit aux valeurs suivantes : $\Delta H = 13,4 \pm 2$ kcal/mole de H_2O dans le sens de la déshydratation et $\Delta S = 34,26 \pm 4$ cal/mole.degré.

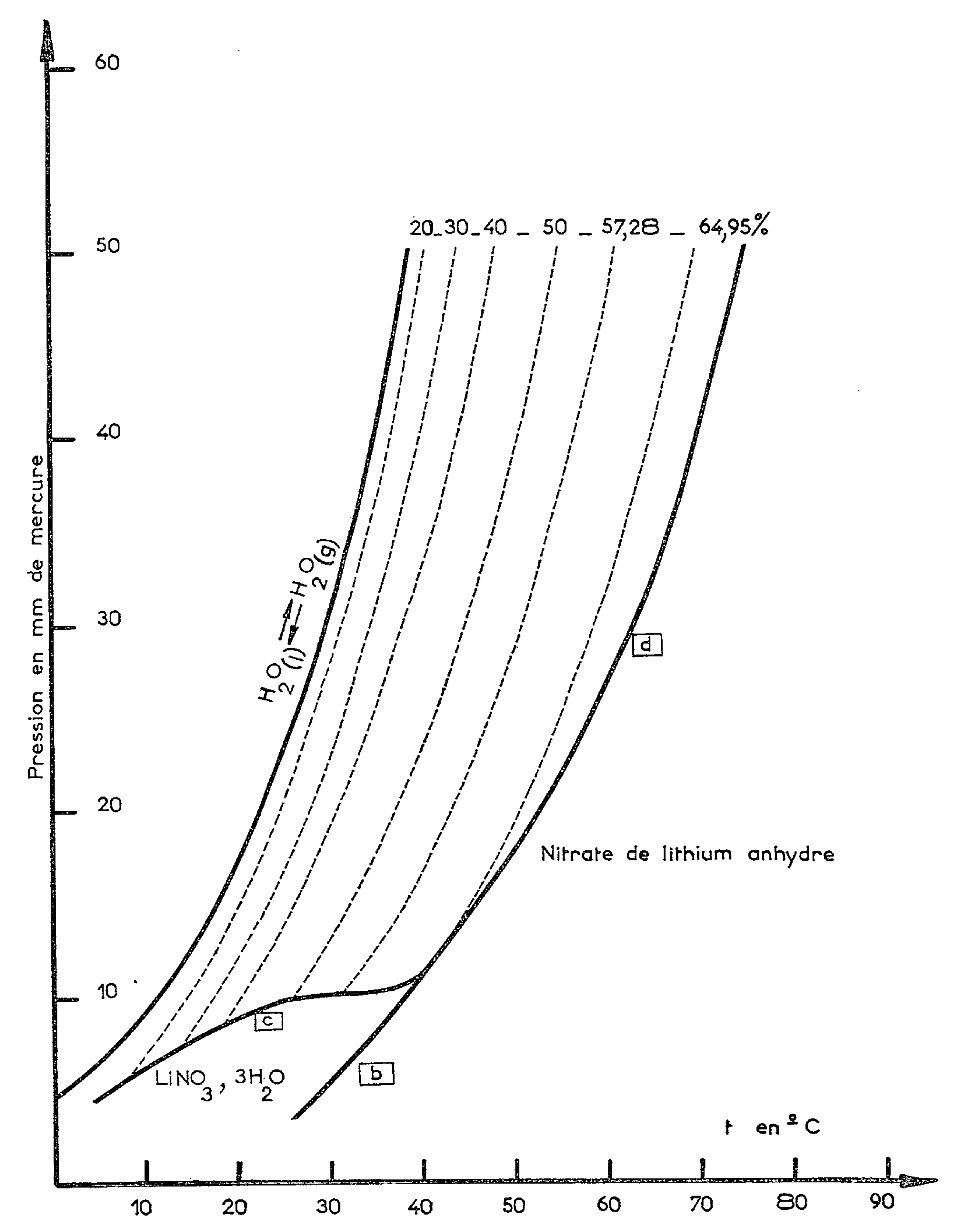


Fig. 1. — Diagramme pression-température relatif au système $LiNO_3$-H_2O_g.

TABLEAU I.

Valeurs expérimentales des pressions et des températures relatives aux courbes de la figure 1.

p_{H_2O} (mm Hg)	5,1	6,2	6,7	8,0	8,3	8,9	9,3	10	13	16	21	26	30	33	39
Courbe (*b*)	30	33	34	36,4	37,7	37	38,4	39,5	–	–	–	–	–	–	–
» (*c*)	8,5	11,2	13,5	18,0	–	22	25	32,6	–	–	–	–	–	–	–
» (*d*)	–	–	–	–	–	–	–	–	12	48	54	60	63	60	69

Pour des tensions de vapeur supérieures à 11 mm de mercure, nous n'observons plus, sur les isobares, qu'un seul changement de pente qui correspond à la formation de la solution saturée en phase solide-gaz à

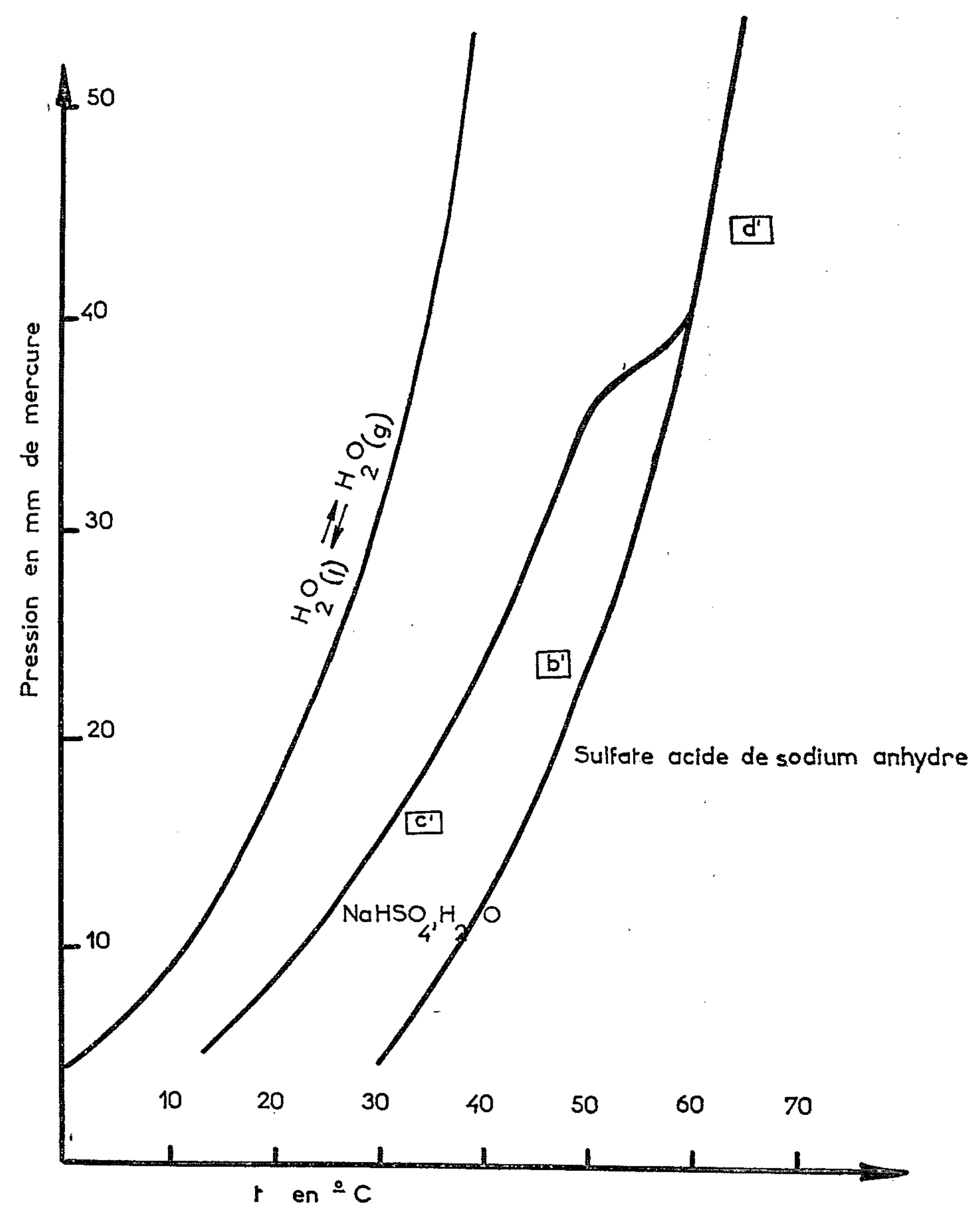


Fig. 2. — Diagramme pression-température relatif au système $NaHSO_4$-H_2O_g.

TABLEAU II.

Valeurs expérimentales des pressions et des températures relatives aux courbes de la figure 2.

p_{H_2O} (mm Hg) ...	13,1	18,3	21,7	22,7	25,4	25,8	30,1	31,5	35,6	36	38	39	41	42	45
Courbe (*b*)	42	4,6	49,3	50	51	52	55,3	55	57,3	56,6	58,8	–	–	–	–
» (*c*)	25,7	33	37	38,6	41	41,3	46	45,7	52	53	56,7	–	–	–	–
» (*d*)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	58,3	60	60,6	62

partir du sel anhydre. La courbe (*d*) de la figure 1 est relative à l'équilibre

(3) $\begin{cases} LiNO_{3(s)} \rightleftharpoons \text{sel en solution}, \\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}. \end{cases}$

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau I. Sur la figure 1 les courbes isostères déterminées par A. N. Campbell [1] ont été représentées. Notons que l'hydrate $LiNO_3$, 0,5 H_2O signalé par F. D. Donnan [2] ne s'est pas manifesté.

L'étude du système $NaHSO_4$-H_2O_g, conduite d'une manière analogue, nous a fourni les valeurs groupées dans le tableau II; valeurs qui permettent le tracé des courbes (*b'*), (*c'*) et (*d'*) de la figure 2. Elles sont relatives respectivement aux équilibres ci-dessous :

(1') $NaHSO_{4(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons NaHSO_4, H_2O$,

(2') $\begin{cases} NaHSO_4, H_2O \rightleftharpoons \text{sel en solution}, \\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}; \end{cases}$

(3') $\begin{cases} NaHSO_4 \rightleftharpoons \text{sel en solution}; \\ H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}. \end{cases}$

La courbe relative à l'équilibre (1') admet pour équation

$$\log p_{atm} = 6.84 - \frac{2\,700}{T}$$

et conduit aux valeurs

$$\Delta H = 12.3 \pm 0.6 \text{ kcal/mole} \quad \text{et} \quad \Delta S = 31 \pm 2 \text{ cal/mole.degré.}$$

De tels diagrammes caractérisent les systèmes contenant un ou plusieurs hydrates hygroscopiques. Les courbes trouvées sont en relation avec celles du diagramme d'équilibre en fonction des concentrations. En effet, pour un système donné, la courbe des tensions de vapeur des solutions saturées et la courbe de solubilité sont les projections sur deux plans perpendiculaires de l'unique courbe gauche pression-température-concentration.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) A. N. CAMPBELL, *Canad. J. Chem.*, 34, 1956, p. 151.

(2) F. D. DONNAN et B. C. BURT, *J. Chem. Soc.*, 83, 1903, p. 335.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C.,*
Faculté des Sciences, 6, *boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du tribromure de phosphore sur le diphényl-*1.1 *propyne-*2 *ol-*1. Note (*) de MM. **Pierre Martinet** et **Henri Doupeux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Séparation des composés formés lors des différents stades de la réaction, identification de ceux-ci par spectrographie infrarouge et R. M. N.

Dans le but d'étudier si la substitution d'un atome de brome à un groupement hydroxyle dans le diphényl-1.1 propyne-2 ol-1 (I) était ou non accompagnée de transposition avec formation d'un composé de type allénique, nous avons fait réagir le tribromure de phosphore sur cet alcool en solution dans l'éther anhydre.

Le produit de la réaction n'a pas été l'un des composés monobromés attendus, mais le dibromo-1.3 diphényl-1.1 propène-2 *trans* (III). Ce composé est un solide jaune clair, recristallisé dans l'éther de pétrole il fond à 81-82°C. La seule hypothèse valable pour expliquer sa formation est d'admettre qu'il résulte, par réaction secondaire, de l'addition d'acide bromhydrique sur le produit de la réaction du tribromure de phosphore sur l'alcool (I). Toutefois, ceci ne permet pas de déterminer si la réaction principale s'effectue avec ou sans transposition.

Sans transposition, la simple substitution devrait conduire au bromo-1 diphényl-1.1 propyne-2 (II'); la réaction serait alors identique à celle observée lors de l'action du tribromure de phosphore sur le diméthyl-1.1 propyne-2 ol-1 [1]. Au contraire, si la réaction de substitution se fait avec transposition, c'est le composé allénique bromo-3 diphényl-1.1 propadiène-1.2 (II) qui doit se former. Or le composé dibromé (III) peut résulter de l'addition d'acide bromhydrique sur l'un quelconque des deux bromocarbures (II) ou (II').

(I) $(C_6H_5)_2C(OH)-C\equiv CH$ —PBr₃→ (II) $(C_6H_5)_2C=C=CHBr$ ou (II') $(C_6H_5)_2CBr-C\equiv C-H$ —HBr→ (III) $(C_6H_5)_2CBr-CH=CHBr$

L'addition d'acide bromhydrique ne peut se produire que lors de la reprise par l'eau du mélange réactionnel afin d'hydrolyser le tribromure de phosphore n'ayant pas réagi. L'addition est d'ailleurs facilitée dans l'éther par suite de la formation d'ions oxoniums.

Nous avons donc refait la réaction en dissolvant le diphényl-1.1 propyne-2 ol-1 dans l'hexane qui est un mauvais solvant de l'acide bromhydrique. D'autre part, ceci nous plaçait dans des conditions identiques à celles de Moulin [2], dans la réaction du tribromure de phosphore sur le diméthyl-1.1 propyne-2 ol-1.

Dans ces conditions, en laissant en contact au repos, pendant 24 h, à la température ambiante, les produits de la réaction avant le traitement par l'eau, nous avons, après chromatographie sur colonne d'alumine et recristallisation dans le méthanol, isolé deux produits. Nous les avons identifiés comme étant le dibromo-3.4 bis-diphénylméthylène-1.2 cyclobutane (IV) (solide jaune orangé, F 143-144°C), et le bromo-4 bromométhylène-2 diphénylméthylène-1 diphényl-3 cyclobutane (V) (solide jaune clair, F 156-158°C).

Ces dérivés bromés sont de même structure que ceux chlorés, respectivement (VI), F 188-189°C et (VII), F 142-143°C, isolés par Nagasé [3] lors de l'action du chlorure de thionyle sur l'alcool (I). Ceci nous a été confirmé par les spectres de R. M. N. et infrarouge que nous avons réalisés sur ces quatre composés.

La formation de ces dérivés cyclobutaniques par dimérisation de l'halogénoallène correspondant, semble indiscutable comme l'a d'ailleurs envisagé Nagasé dans le cas des composés chlorés, bien qu'il n'ait pu isoler le chloro-3 diphényl-1.1 propadiène-1.2.

Ceci nous est confirmé par le fait que nous avons isolé le bromo-3 diphényl-1.1 propadiène-1.2 (II). Celui-ci peu soluble dans l'hexane

est séparé dès la fin de l'addition du tribromure de phosphore par filtration immédiate du mélange réactionnel avant de reprendre par l'eau.

Après lavage du précipité sur le filtre avec l'éther de pétrole, on isole un solide blanc, F 67-69°C qui se dimérise très lentement à l'état solide en donnant une masse jaune mélange des composés (IV) et (V). Son spectre infrarouge ne diffère de celui du diméthyl-1.1 bromo-3 propadiène-1.2 (I), que par les bandes d'absorption dues aux radicaux phényles; son spectre de R. M. N. confirme la structure. Enfin son point de fusion est identique à celui signalé par Pansevich-Kolyada [4] qui avaient déjà préparé ce composé par une voie différente ainsi que le dimère (IV), F 140-141°C.

Signalons enfin que si on réalise l'hydrolyse du tribromure de phosphore en excès, immédiatement après la fin de l'addition de ce réactif, on obtient un mélange de (III), (IV) et (V), dans lequel, le composé (III) est en quantité prépondérante.

On peut donc concevoir, que dans les conditions citées plus haut, la réaction de substitution nucléophile d'un halogène (Cl ou Br) à un groupement hydroxyle dans les alcools tertiaires du type

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-C{\equiv}CH$$

(Cette substitution étant effectuée par le chlorure de thionyle ou le tribromure de phosphore), donne lieu à la formation intermédiaire d'un ion carbonium dont la charge est délocalisée :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\overset{+}{\overbrace{\underset{1}{C}{=}\underset{2}{C}{=}\underset{3}{C}H}}$$

Lorsque R est un radical alcoyle son caractère inductif répulsif provoque l'attaque par le réactif nucléophile de l'atome de carbone C_1; ce qui est conforme aux résultats obtenus par Thomas L. Jacobs [1] lors de l'action du tribromure de phosphore sur le diméthyl-1.1 propyne-2 ol-1 ($R = CH_3$). Dans le cas ou R est un radical phényle donc de caractère inductif attractif, l'attaque par le réactif nucléophile s'effectuera sur le carbone C_3; la réaction se produira avec transposition et conduira au dérivé allénique correspondant, c'est ce que Nagasé et nous-mêmes avons observé.

Ce composé allénique, assez peu stable, se dimérisera en donnant exclusivement les deux dimères isolés parmi les quatre théoriquement possibles [3]. Dans le cas de l'action du tribromure de phosphore que nous avons étudiée, la dimérisation semble assez lente puisque nous avons pu isoler l'allénique monomère; et que d'autre part, l'hydrolyse immédiate de l'excès de tribromure de phosphore dès la fin de la réaction entraîne en priorité la formation du composé dibromé (III). Dans ces conditions,

l'addition d'acide bromhydrique sur l'allénique est donc plus rapide que la dimérisation de ce dernier.

Les spectres de R. M. N. ont été réalisés en solution dans le tétrachlorure de carbone, avec un appareil « Varian A 60 » à 60 MHz. Les déplacements δ sont donnés en parties par million par rapport au tétraméthylsilane (nous n'indiquons pas les signaux des protons aromatiques, sans intérêt dans cette étude) :

(II) : 6,39 (III) : 5,98-6,17 et 6,58-6,77 (2 doublets)
(IV) : 5,03 (V) : 5,86 et 5,94
(VI) : 4,98 (VII) : 5,68 et 5,76

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un spectrophotomètre « Beckman I. R. 8 ». Nous ne signalons ici pour chaque produit que les principales bandes caractéristiques de leurs structures (en microns) :

(II) : 5,15, 6,26, 6,88, 7,86, 9,31, 11,07, 13,77, 15,35
(III) : 6,20, 6,36, 7,39, 8,72, 9,31, 10,76, 11,11, 11,48, 13,78, 14,72, 15,40
(IV) : 6,26, 6,36, 8,76, 9,04, 9,26, 9,56, 10,34, 10,84, 11,16, 11,72, 11,87, 15,40
(V) : 6,29, 7,75, 8,00, 8,58, 9,32, 10,01, 11,00, 13,75, 14,00.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) THOMAS L. JACOBS et WALTER L. PETTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 28, 1963, p. 1360.
(2) FR. MOULIN, *Helv. Chim. Acta*, 34, n° 2, 1951, p. 2416.
(3) TSUNEYUKI NAGASÉ, *Sci. Papers I. P. C. R.*, 55, n° 3, 1961.
(4) V. I. PANSEVICH-KOLYADA, *Zhur. Obshchei Khim.*, 30, 1960, p. 3898-3901.

(*Laboratoire de Chimie organique* V, E.N.S.C.C.,
71, *boulevard Côte-Blatin, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 28 juin 1965.)

Note présentée le 21 juin 1965, de M. *Vu Quang Kinh*, Sur l'obtention de fer de haute pureté par électrolyse après purification par chromatographie d'échange d'ions :

Page 6907, 5e ligne du texte, *au lieu de* En vue d'améliorer la quantité du fer, *lire* En vue d'améliorer la qualité du fer.

Page 6909, 12e ligne du tableau, *au lieu de* C... 100, *lire* C... > 100.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Action des courants de turbidité, des coulées et des glissements sur les fonds : résultats d'expériences.* Note (*) de MM. **Claude Larsonneur**, **Philippe Baudet**, **Claude Migniot** et **Louis Dangeard**, présentée par M. Jean Orcel.

Les courants de turbidité très concentrés peuvent éroder les fonds vaseux; en élevant la concentration on passe aux coulées boueuses qui ont une action plus intense. La propagation d'un courant de turbidité peut entraîner par surcharge, à l'intérieur de dépôts mal consolidés, l'apparition de figures d'enfoncement et le réajustement des particules vaseuses. Les glissements laissent des traces sur les fonds vaseux et sont susceptibles d'engendrer un courant de turbidité ou de se transformer en coulée boueuse.

Pour compléter nos précédentes expériences ([1]) et les importants travaux de P. H. Kuenen ([2]), de S. Dzulynski et de E. K. Walton ([3]), de multiples essais ([4]) ont été réalisés afin de mieux saisir l'action des courants de turbidité, des coulées et des glissements sur les fonds où ils se propagent.

1. *Propagation des courants de turbidité et des coulées sur des fonds plus ou moins consolidés.* — Dans ces expériences nous avons utilisé des suspensions de vases de la baie de l'Aiguillon (diamètre moyen : 1 μ) ou de kaolin

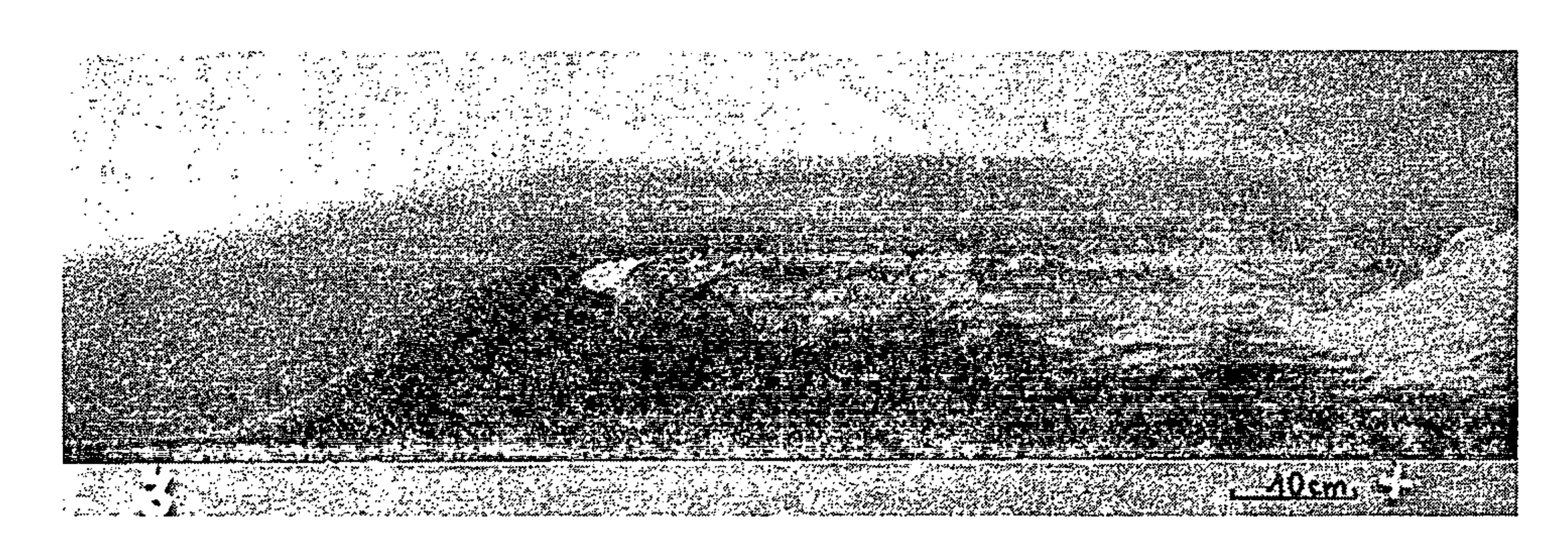


Fig. 1. — Vase déposée depuis 30 mn (concentration moyenne : 180 g/l) remise en suspension par un courant de turbidité de kaolin à 100 g/l.

technique (diamètre moyen : 4,5 μ) et nous avons déclenché des courants de turbidité ou des coulées sur des fonds plus ou moins consolidés dont nous avons mesuré la concentration moyenne après un tassement variant entre 15 et 60 minutes.

Lorsqu'un courant de turbidité a une concentration nettement inférieure à celle de la vase sur laquelle il se déplace (concentrations respectives de 50 g/l et de 180 g/l lors de nos essais), la propagation s'effectue sans érosion apparente du fond vaseux qu'une nouvelle couche de sédiment vient recouvrir.

Pour une différence plus faible de concentration (courant à 100 g/l sur vase à 180 g/l), le front du courant crée une surcharge qui se manifeste

à son passage par un affaissement de la vase tandis que, devant lui, celle-ci se surélève et forme une onde. Le courant agit alors comme un véritable rouleau compresseur; mais, bientôt, il perce la ride qui le précède et remet les couches superficielles en suspension (*fig.* 1) tandis que les dépôts sous-jacents ne sont pas repris en raison de l'existence d'un gradient de concentration.

A tassement égal, le remaniement est d'autant plus profond que la suspension initiale est plus concentrée, les coulées ayant par conséquent un effet plus important que les courants de turbidité. Grâce à la différence de teinte entre le kaolin et la vase, nous avons constaté qu'après remise en suspension, par la tête du courant, des couches vaseuses mal consolidées, il y avait mélange (*fig.* 1) et dépôt d'un lit gris. De plus, dans tous nos essais

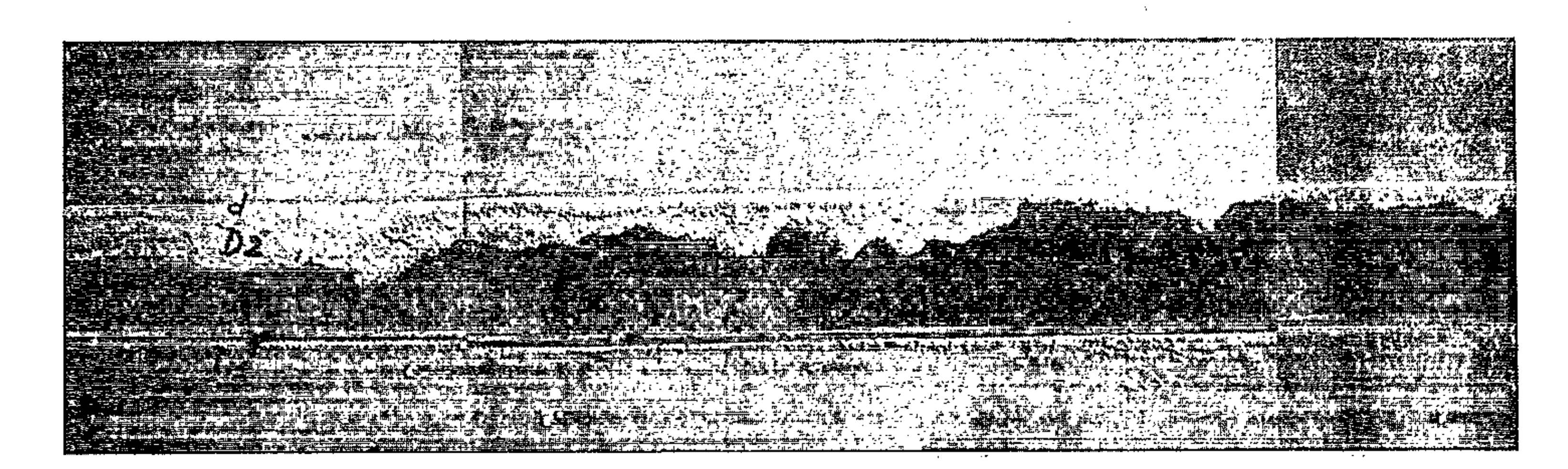


Fig. 2. — Figures d'enfoncement provoquées par le passage d'un courant de turbidité de kaolin à 260 g/l qui dépose la couche *d* sur un fond peu consolidé formé d'un lit de vase D 1 et d'un lit de kaolin D 2.

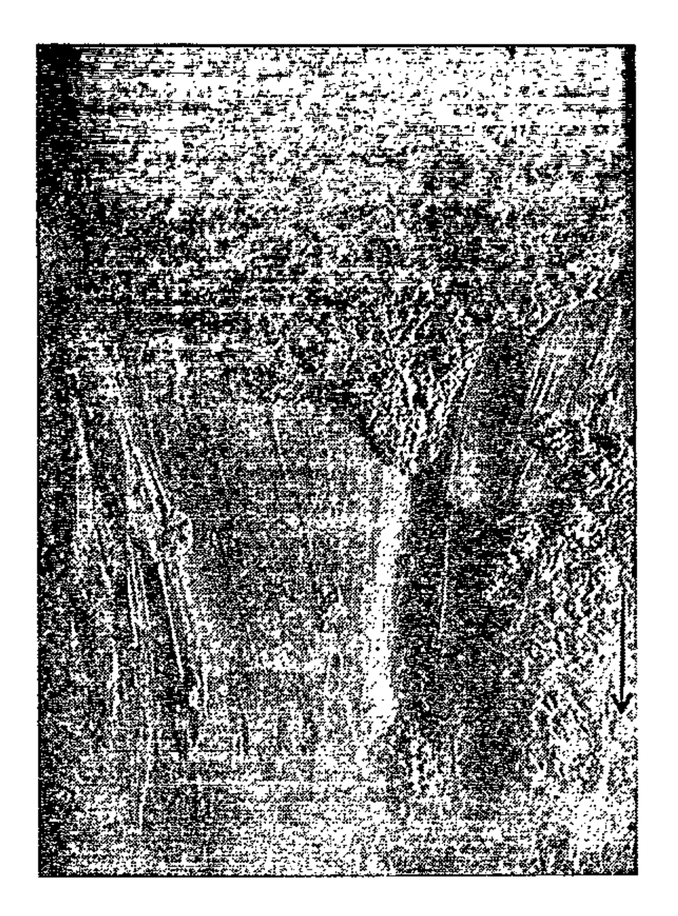
expérimentaux, l'épaisseur finale du dépôt excédait l'épaisseur initiale, ce qui souligne à nouveau le rôle des courants de turbidité dans la sédimentation. Cependant, il est possible que, dans la nature, des vitesses plus grandes entraînent un affouillement des fonds comme H. Duquennois ([5]) l'a observé à Iril Emda. Toutefois, l'auteur précise immédiatement : « ces affouillements ne peuvent évidemment avoir lieu que sur des dépôts récents et il ne faudrait pas généraliser en attribuant aux courants de densité une puissance érosive susceptible de modifier sensiblement la topographie des dépôts consolidés ».

Parfois, la propagation d'un courant de turbidité très concentré peut entraîner, par surcharge, l'apparition de figures d'enfoncement. La figure 2 illustre ce phénomène, et, dans ce cas, les figures obtenues sont le résultat du passage d'un courant de turbidité de kaolin très concentré sur un fond peu consolidé formé d'un lit de vase recouvert d'un lit de kaolin avec, initialement, une surface de séparation horizontale. Il est probable que certains « load-casts » des séries géologiques ont une origine analogue.

De plus, le passage d'un courant de turbidité fortement concentré sur un fond vaseux suffisamment consolidé pour qu'il ne l'érode pas entraîne un déplacement des particules à l'intérieur du dépôt. La translation qui

se produit alors est parallèle à la direction du courant; elle atteint 1 à 2 cm près de la surface et s'amortit en profondeur. Un réajustement de la vase s'effectue donc après son dépôt. Peut-être faut-il attribuer une origine analogue à certaines structures orientées des turbidités anciennes ?

2. *Action des glissements sur le fond.* — Au cours de ces essais qui avaient pour but d'étudier sous l'eau la stabilité d'un dépôt sur une pente, nous avons utilisé des vases de l'Aiguillon ou de la Vilaine (diamètre moyen : 3,4 μ).



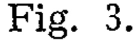


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Vase de la Vilaine ayant atteint une concentration moyenne de 276 g/l après 6 jours de tassement. Glissements provoqués par la rupture d'équilibre du massif de vase sous l'eau et formation de rainures, de crêtes et d'un profond sillon.

Fig. 4. — Vase de l'Aiguillon ayant atteint une concentration de 264 g/l après 11 jours de tassement. *A droite* : courant de turbidité engendré par un copeau de vase qui emprunte un sillon préalable; *à gauche* : coulée boueuse née de l'émiettement d'une masse en glissement et de l'érosion du fond vaseux.

L'équilibre d'un massif de vase se maintient tant que les forces de cohésion sont supérieures aux forces de gravité; franchie cette limite, il y a rupture et déclenchement d'une coulée ou d'un glissement, selon la viscosité du dépôt. Dans le cas d'un glissement, le matériel a perdu sa plasticité et la masse compacte peut se fragmenter au cours du déplacement, chaque fragment étant susceptible de laisser des traces à la surface de la vase. Il s'agit alors de cannelures, de largeur variable, marquées de crêtes et de rainures parallèles au sens de propagation et déterminées par l'irrégularité de la face inférieure des blocs de vase en mouvement. Très souvent, les sillons laissés par les premiers fragments constituent des tracés préférentiels pour ceux qui se détachent ensuite. Il apparaît des figures confluentes, parfois même croisées, et de profondes gouttières qui résultent d'un creusement par plusieurs glissements successifs (*fig.* 3). Ces traces

sont à rapprocher des « groove-casts » ou des « drag-casts » qui marquent la face inférieure des bancs dans certaines séries géologiques (flysch). Il est ainsi prouvé que certaines de ces figures ne sont pas produites par des courants de turbidité transportant des objets étrangers en suspension.

Sillons, gouttières, stries ou rainures traduisent une certaine érosion des fonds et le matériel repris peut engendrer un courant de turbidité par dilution lorsque le glissement s'effectue à grande vitesse (*fig.* 4). La densité des courants ainsi obtenus dépend de la cohésion des dépôts mais elle est généralement faible.

Si la propagation s'effectue plus lentement, aucun nuage turbide n'apparaît; la vase remaniée se colle à la masse en mouvement et forme devant elle un bourrelet visqueux en forme de croissant. Par émiettement progressif du bloc vaseux et lorsque le produit de remaniement est suffisant on aboutit à une coulée boueuse (*fig.* 4).

(*) Séance du 13 septembre 1965.

(1) L. Dangeard, Cl. Larsonneur et C. Migniot, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2123.

(2) P. H. Kuenen, *Leidse Geol. Mededel*, 8, 1937, p. 327-335; *Soc. Paleontologists Mineralogists*, Spec. Pub. n° 2, novembre 1951, p. 14-33.

(3) S. Dzulynski et E. K. Walton, *Trans. Edimburgh. Geol. Soc.*, 19, 1963, p. 279-306.

(4) Essais réalisés au Laboratoire Central d'Hydraulique de France pour le compte du C. N. R. S. et sous la direction de MM. L. Dangeard et A. Rivière.

(5) H. Duquennois, *Elect. et Gàz d'Algérie*, C. R. n° 2, août 1955.

(*Centre de Géologie marine, Faculté des Sciences de Caen* et *Laboratoire Central d'Hydraulique de France, Maisons-Alfort, Seine.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide β-indolylacétique sur la croissance du* Lactobacillus bulgaricus. Note (*) de MM. **Bernard Blanc** et **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'acide β-indolylacétique (1.10^{-7} à $1,6.10^{-4}$ M) stimule, jusqu'à une dose très élevée, la croissance du *Lactobacillus bulgaricus* (Holland). La mesure de la multiplication bactérienne est réalisée par quatre méthodes distinctes et porte sur une incubation de 1 à 36 h.

Peu de travaux ont été consacrés à l'étude systématique de l'action directe des composés auxiniques sur la prolifération bactérienne [(1), (2)]. En particulier, les effets de l'acide β-indolylacétique (ABIA) sur la croissance de la plupart des Bactéries — à l'exception peut-être du *Pseudomonas* (3) — sont encore bien mal connus. Dans ce domaine de recherche, les dérivés de l'acide phénoxyacétique, par contre, ont donné lieu à un certain nombre de publications (4) et les propriétés bactériostatiques et bactéricides du 2,4-D ont été souvent mises en évidence (5). Boysen-Jensen (6), un des premiers, observa qu'un certain nombre de Bactéries, sensibles à l'ABIA, étaient capables de produire des auxines. Depuis, divers auteurs ont fait allusion au pouvoir de synthèse et de destruction de l'ABIA de quelques Bactéries déterminées (7). Les *Lactobacillus* — dont il sera question dans cette Note — ont certaines exigences en facteurs de croissance (8), mais ne paraissent pas avoir besoin d'auxines (9). Pourtant, si on leur fournit de l'ABIA, leur multiplication, dans certaines conditions, peut être stimulée (10).

Pour ces essais, la souche 700 du *Lactobacillus bulgaricus* (Holland) a été utilisée. Considéré comme appartenant au groupe des *Thermobacterium* (11), le *Lactobacillus* est cultivé à 45°C; le milieu choisi est le bouillon de culture Difco-0901. Pour chaque essai, 20 ml de ce bouillon sont ensemencés par 0,4 ml d'une suspension prélevée au début de la phase stationnaire (12) et contenant 2.10^{6} bactéries pour 1 μl.

La croissance de ces Bactéries a été déterminée au moyen de quatre méthodes distinctes.

Méthode I : Comptage direct. — Une cellule d'Helber (13) et un objectif Ph 40 d'un microscope « Wild M. 11 », équipé d'un contraste de phase, ont permis la numération des bactéries sans coloration préalable.

Méthode II : Mesures néphélométriques. — Suivant les indications de Kavanagh (12), les déterminations ont été réalisées à l'aide d'un appareil « Lumetron 402.E » à double cellule photoélectrique.

Méthode III : Numération des bactéries vivantes. — Elle a été effectuée par le comptage de colonies apparues dans la gélose (38°C) ensemencée par des dilutions convenables de suspensions bactériennes. La gélose

utilisée contient les mêmes facteurs nutritifs que ceux du bouillon Difco-0901.

Méthode IV : Dosages gravimétriques. — Une partie aliquote de la culture a été desséchée par chauffage de 6 h à 105°C et pesée.

L'influence de l'ABIA, à diverses concentrations (1.10^{-7} à $1,6.10^{-3}$ M) sur la croissance du *Lactobacillus* est présentée dans la figure 1. Les méthodes I et II montrent que l'ABIA, pour une incubation de 6 h,

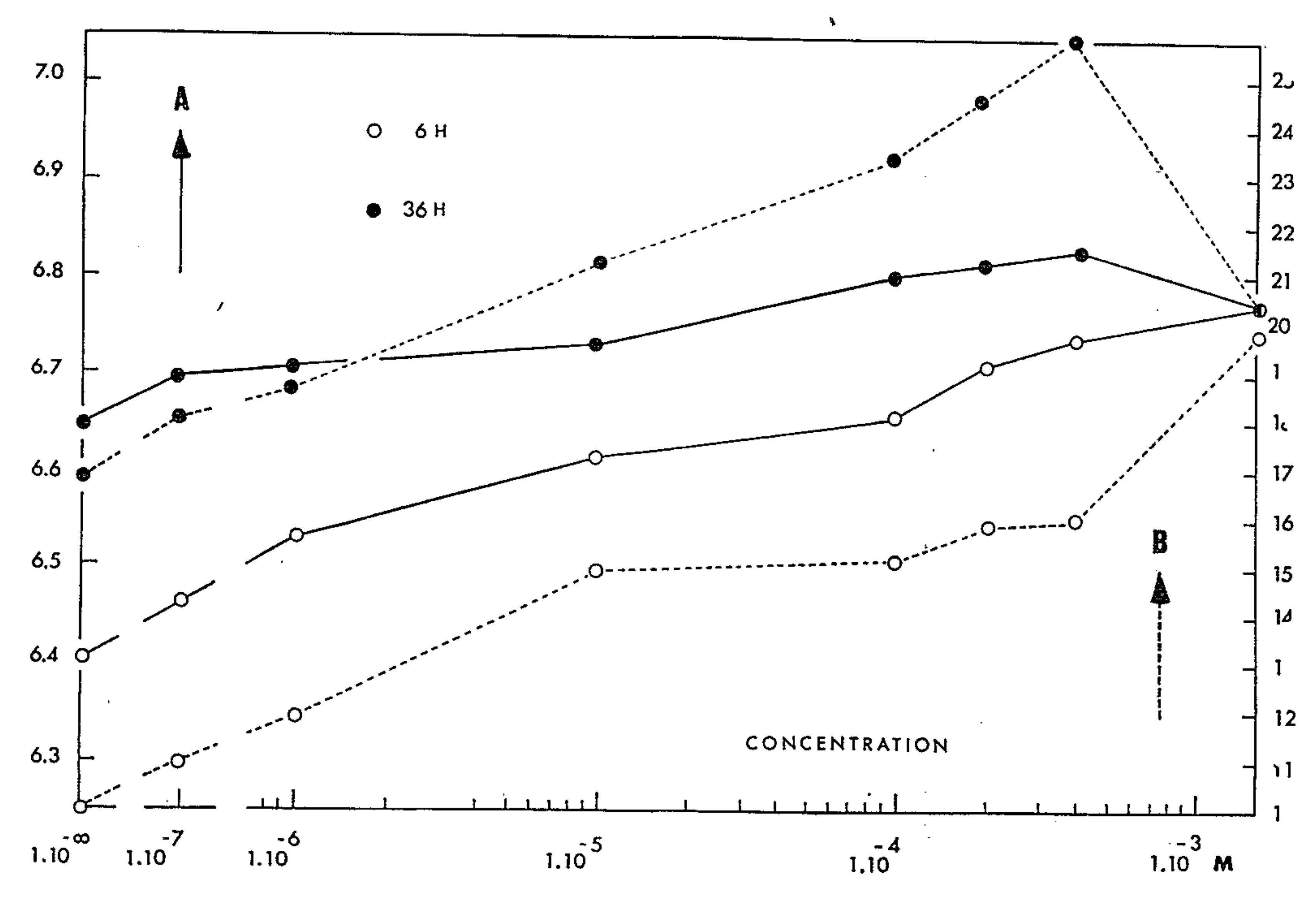


Fig. 1. — Action de l'ABIA, à différentes concentrations (1.10^{-7} à $1,6.10^{-3}$ M), sur la croissance du *Lactobacillus bulgaricus*.

A, logarithme du nombre de bactéries par microlitre de solution (méthode I : comptage direct); B, index néphélométrique (méthode II : mesures néphélométriques). Incubation : 6 et 36 h.

stimule la prolifération bactérienne d'autant plus que sa concentration est plus élevée. Après 36 h de culture, on constate un optimum de développement pour 4.10^{-4} M; cet effet est surtout mis en évidence par la méthode II.

Les variations de croissance du *Lactobacillus*, mesurées par les méthodes I et II pour quelques concentrations, sont données dans la figure 2. On constate que : 1° pour des incubations de faible durée, la stimulation de la croissance est d'autant plus marquée que la concentration de l'ABIA est plus élevée; 2° l'augmentation de la croissance atteint d'autant plus rapidement une valeur optimale que le taux en ABIA est plus grand; 3° des doses très fortes d'ABIA ($1,6.10^{-3}$ M) provoquent une inhibition de croissance qui se manifeste déjà au bout de 10 h de culture.

Les méthodes III et IV fournissent des résultats (tableau) qui confirment, pour une incubation de 36 h, les observations précédentes.

En conclusion, il convient de signaler tout d'abord cet effet de stimulation exercé par l'ABIA sur la croissance du *Lactobacillus bulgaricus*. Cette observation, que confirment quatre méthodes différentes, présente indéniablement un intérêt pratique pour la culture de ces Bactéries [14]. Il importe, d'autre part, de relever le rôle très particulier joué par l'ABIA

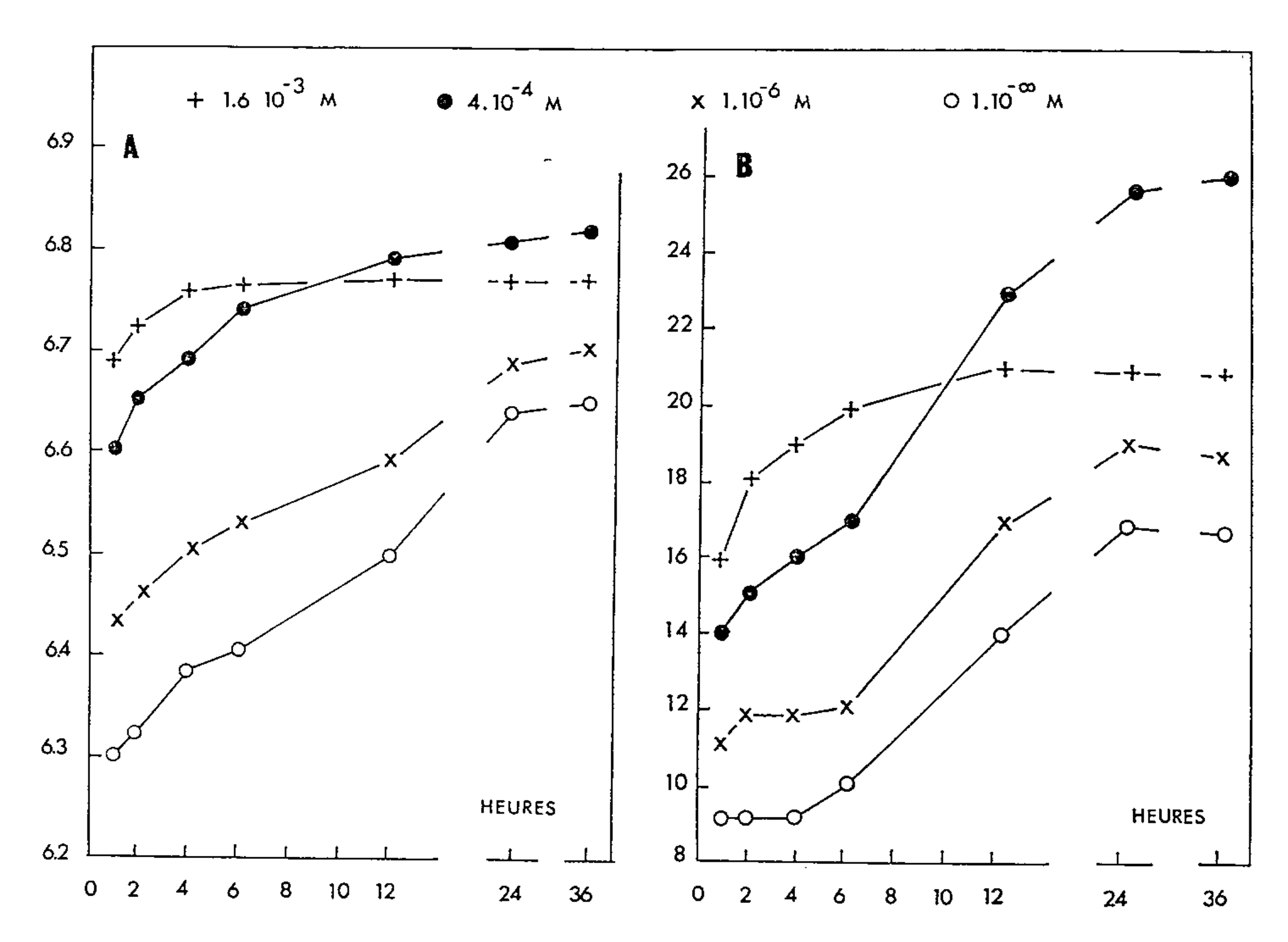


Fig. 2. — Action de l'ABIA sur la croissance du *Lactobacillus bulgaricus* en fonction du temps (*voir* légende de la figure 1).

sur la prolifération du *Lactobacillus*. Les méthodes employées, et tout particulièrement les mesures néphélométriques, ont permis de constater que l'inhibition causée par l'ABIA, ne se manifeste que pour des concentrations très élevées. Le plus souvent, les cellules sensibles à l'action de l'ABIA, réagissent, à des doses beaucoup plus faibles, par un ralentis-

Quelques caractéristiques relatives à la croissance (incubation : 36 h) *du* Lactobacillus bulgaricus *sous l'influence de l'ABIA à différentes concentrations.*

Caractéristiques.	Concentration (M). 1.10⁻∞.	1.10⁻⁷.	1.10⁻⁶.	1.10⁻⁵.	1.10⁻⁴.	2.10⁻⁴.	4.10⁻⁴.	1,6.10⁻³.
Nombre de germes vivants × 10⁶/μl............	4,1	4,3	4,4	4,7	5,0	5,4	5,8	4,9
Poids sec (mg/20 ml) de culture............	14	16	17	18	19,5	21	22	20,5

sement de leur croissance [15]. Il n'est pas exclu que cette « tolérance » à l'ABIA concentré soit liée à des phénomènes d'absorption. Mais il paraît plus probable — et des expériences sont en cours à ce sujet — qu'il s'agisse là de processus d'*induction* enzymatique [16]. Une *adaptation* des systèmes auxines-oxydasiques pourrait permettre une destruction de l'ABIA d'autant plus élevée que le substrat est plus concentré [17].

(*) Séance du 13 septembre 1965.

(1) L. J. Audus, *Plant growth substances*, L. Hill, Londres, 1959.
(2) P.-E. Pilet, *Les Phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961.
(3) N. Okabe et M. Goto, *Ann. Rev. Phytopath.*, 1, 1963, p. 397.
(4) A. J. Riker et J. E. Thomas, *Plant growth substances*, F. Skoog, 1951, p. 405.
(5) E. C. Stevenson et J. W. Mitchell, *Science*, 101, 1945, p. 642.
(6) P. Boysen-Jensen, *Biochem. Z.*, 236, 1931, p. 205.
(7) L. Sequeira, *Ann. Rev. Phytopath.*, 1, 1963, p. 5.
(8) E. E. Snell, *Bact. Rev.*, 16, 1952, p. 285.
(9) E. E. Snell, *Plant growth substances*, F. Skoog, 1951, p. 431.
(10) E. E. Snell et W. H. Peterson, *J. Bact.*, 39, 1940, p. 273.
(11) S. Orla-Jensen, *Die echten Milchsäurebakterien*, Ejnar Munksgaard, Copenhague, 1943.
(12) F. Kavanagh, *Analytical Microbiology*, Acad. Press, New York, 1963.
(13) E. Helber, *Deutsch. Arch. klin. Med.*, 81, 1903, p. 317.
(14) N. Fries, *Encycl. of Plant Physiol.*, 14, 1961, p. 330, Springer, Berlin.
(15) P.-E. Pilet, *Encycl. of Plant Physiol.*, 14, 1961, p. 784, Springer, Berlin.
(16) J. Jacob et J. Monod, *J. Cold Spring Harbor Symp. on quantitative Biol.*, 26, 1961, p. 193.
(17) A. W. Galston et L. Dalberg, *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 373; P.-E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106; *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1183.

(Laboratoire de Physiologie végétale, de l'Université de Lausanne, Palais de Rumine, Suisse.)

ÉCOLOGIE VÉGÉTALE. — *Relations entre les sols, la composition floristique de la lande girondine et la croissance du Pin maritime.* Note (*) de M. **Régis Demounem**, présentée par M. Lucien Plantefol.

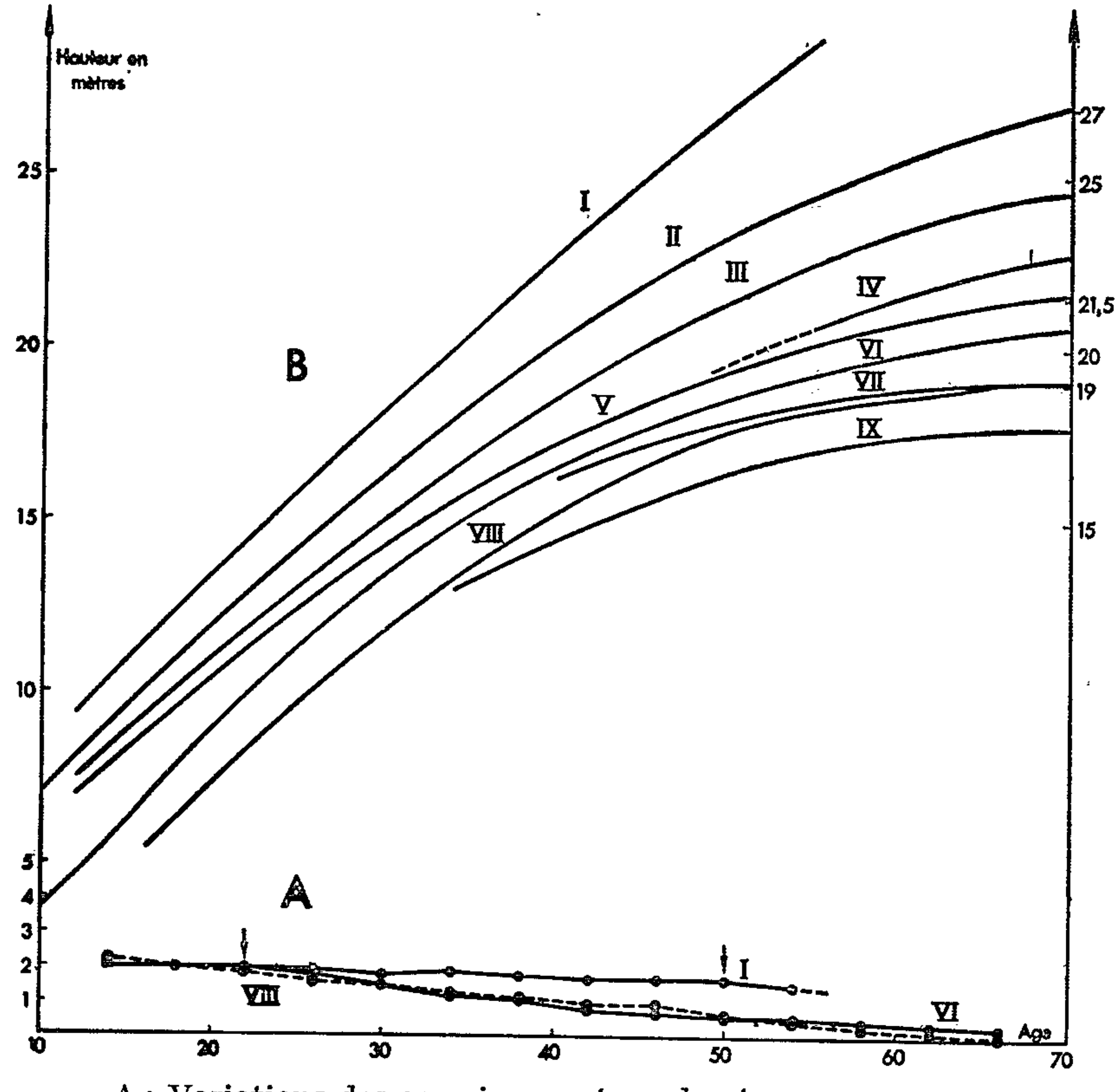
L'auteur distingue neuf modes de croissance des Pins maritimes de la forêt girondine, grâce à une méthode simple. La fertilité des diverses stations est en relation étroite avec quelques types de sols forestiers et avec la composition floristique de la lande.

La dégradation de la chênaie ancienne résulte de l'évolution pédologique ([1]). Les variations de drainage qui conditionnent celle-ci, sont reflétées en partie par l'abondance-dominance de certaines plantes, dites indicatrices ([2]), ce qui présente un grand intérêt pour la compréhension de l'évolution de la végétation, et pour l'étude des possibilités de remise en valeur des landes de Gascogne ([3]). C'est d'ailleurs dans le but de mieux conduire cet aménagement, qu'un inventaire forestier national a été entrepris ([4]). Les travaux effectués dans la lande girondine, tiennent compte de trois sites écologiques ([5]) et nous renseignent sur leur fertilité respective en ce qui concerne la croissance du Pin. Par ailleurs, des recherches également récentes ([6]) ont permis de montrer que l'allure de la croissance des Pins maritimes, variait d'une manière significative avec la localité considérée.

Pour comprendre ces variations il convenait donc à présent, de reprendre l'étude des sites et de rechercher les facteurs écologiques qui les déterminent et conditionnent leur fertilité. C'est dans ce but que nous avons mis au point une méthode simple.

Grâce aux photographies aériennes ([7]), nous avons repéré 850 localités, situées dans des peuplements d'âges différents, à la limite méridionale de notre département (feuilles topographiques de Belin et Audenge). Puis, pour chaque localité, nous avons fait : une étude de la station (relief, exposition, drainage), un inventaire de la végétation en indiquant pour chaque plante un coefficient d'abondance-dominance, évalué en dixième de la surface du sol recouverte, puis une étude pédologique (profondeur et description de chaque horizon du sol). Enfin, de nombreuses mesures des hauteurs et volumes ([8]) ont été effectuées sur les Pins maritimes. Les valeurs trouvées (ordonnées) et les âges correspondants des arbres (abscisses) représentent les coordonnées des points qui ont permis de construire les graphiques. Chaque type de lande est affecté d'un signe particulier; ainsi, en réunissant les points marqués d'un même signe, on obtient un ensemble de courbes qui nous renseignent sur l'allure de la croissance des Pins maritimes, dans les divers types de landes. Les variations des accroissements en hauteur par périodes de quatre ans, sont également reportées sur les graphiques. Enfin, pour l'étude des

relations entre le sol, la composition floristique et la croissance du Pin, on a délimité une zone de recherche de 175 ha qui groupe les principaux types de sols forestiers et de landes rencontrés dans la région étudiée. Des cartes superposables de la végétation, du sol et des mesures effectuées sur les Pins, sont réalisées à l'échelle cadastrale. Les renseignements donnés par notre station météorologique implantée dans la forêt, sur les variations journalières de la température du sol à — 25 cm et au niveau de l'alios, de la température et de l'humidité atmosphériques, ainsi que l'étude des variations hebdomadaires du plan d'eau et de la pluviosité, complètent utilement cette étude écologique.



A : Variations des accroissements en hauteur.
B : Croissance en hauteur du Pin sur 9 types de Landes.

Les courbes qui représentent les variations des accroissements en hauteur par période de quatre ans, montrent que le rythme de croissance des Pins maritimes est lié au site, ce qui confirme les résultats obtenus par la méthode d'analyse des tiges ([6]). On peut distinguer neuf types de landes, auxquelles correspondent neuf modes de croissance (courbes I à IX). Des relations évidentes existent entre l'abondance-dominance des plantes mésophiles et la croissance en hauteur des Pins maritimes. La composition floristique de la lande reflète les caractères du site et dans une certaine mesure, le type de sol correspondant (tableau,

Caractères du site (N : profondeur de la nappe d'eau en hiver, en été).	Types de landes (plantes dominantes).	Types de sols forestiers. Profondeur de B : Horizon d'accumulation ou alios.	Types de sols forestiers. Nature des sols.	Fertilité (Hauteurs et volumes des pins de 70 a).
Galeries forestières ou pentes bien drainées	1. *Quercus pedunculata* (+ ; 10) Plantes de la chênaie Pineraie	— 60 à — 120 cm	Sols peu évolués : brun podzolique, podzolique jeune, podzol humique, podzol humo-ferrugineux, podzol ferrugineux (rare)	Excellente (courbe I) > 27 m > 1,9 m³
Buttes ou pentes assez bien drainées	2. *Pteridium aquilinum* (10) *Ulex Europæus* *Molinia cœruelea* (+)	— 50 à — 120 cm	Sols peu évolués : brun podzolique, brun lessivé, ocre podzolique, podzolique, podzol humo-ferrugineux jeune	Très bonne (courbe II) 27 m 1,9 m³
Buttes dans la lande humide (N : — 50 à — 200 cm)	3. *Pteridium aquilinum* (10; 5) *Molinia cœrulea* (+ ; 5)	— 50 à — 80 cm alios très dur	Podzols humiques : A_2 absent ou $\leq$ 20 cm	Bonne (courbe III) 24,5 m 1,7 m³
Buttes faibles dans lande humide	4. *Molinia cœrulea* (5; 10) *Pteridium aquilinum* (5; +) *Ulex Europæus*	— 40 à — 70 cm	A_1 humifère noir : ocre podzolique, podzolique, podzol humique (parfois avec gley à — 70 ou — 100 cm), sol humique	Assez bonne (courbe IV) 21,5 m 1,250 m³
Pentes très bien drainées	5. *Erica cinerea* *Calluna vulgaris* *Pteridium aquilinum* (+ ; 5)	— 70 à — 80 cm alios très dur	Podzol humo-ferrugineux évolué	Assez bonne (courbe V) 21,5 m 1,250 m³
Lande humide Léger drainage (N : 0 à — 150 cm)	6. *Molinia cœrulea* (10) *Erica scoparia* (5) *Erica cinerea* (+)	— 50 à — 60 cm	A_1 gris noir légérement lessivé : podzol humique jeune sans A_2	Passable + (courbe VI) 20,5 m
Dépressions mauvais drainage	7. *Molinia cœrulea* (10) *Erica scoparia* (+) *Ulex nanus* *Erica tetralix, ciliaris* *Simæthys planifolia*	— 40 à — 60 cm	A_1 humifère noir : humique à gley ou légèrement podzolique (si argile à — 120 cm, très bonne fertilité)	Passable (courbe VII) 19 m 1 m³
Plateau bien drainé (N : — 50 à — 225 cm)	8. *Erica scoparia* *Calluna vulgaris* *Erica cinerea*	— 55 à — 90 cm (rare) Alios très dur	A_1 très lessivé, clair : brun lessivé, podzolique, podzol humique, podzol humo-ferrugineux	Passable (courbe VIII) 19 m 1 m³
Dunes internes sèches (N : — 200 à — 300 cm) en été	9. *Calluna valgaris* *Erica cinerea* *Cladonia pyxidata, rangiferina*	— 60 cm	A_1 très lessivé, clair : brun lessivé, podzol ferrugineux, sol podzolique, podzol humique	Médiocre (courbe IX) $\leq$ 17,5 m 0,8 m³

colonnes 1, 2 et 4). L'évolution lente des sols jeunes à accumulation ferrugineuse ou alios profonds (colonne 3), se traduit par la disparition du Chêne pédonculé et celle des plantes mésophiles au profit des Ericacées. Les autres sols forestiers, peu profonds, évoluent soit vers les types hydromorphes, soit vers les podzols.

Dans le premier cas (sols des landes 4, 6 et 7), l'horizon A reste épais et humifère. La dégradation se traduit dans le second cas (sols des landes 8 et 9) par un lessivage de l'horizon A_1 qui s'appauvrit en humus, et par le durcissement d'un alios humifère B_1 ou ferrugineux B_2 à une faible profondeur vers — 50 à — 60 cm. Presque toujours ce sol est colonisé par la Brande, la Callune et la Bruyère cendrée. Les Cladonies, associées à ces deux dernières Éricacées, indiquent dans tous les cas un sol très défavorable à la croissance du Pin maritime.

En résumé, des variations faibles dans les sols forestiers ou dans les conditions de drainage, influencent fortement la fertilité des diverses stations. Ces facteurs externes agissant sur la croissance du Pin maritime, ne peuvent guère être modifiés par l'action de l'Homme.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) P. DUCHAUFOUR, *Ann. E. N. E. F.*, 11, 1948.

(2) C. LEREDDE, *Notice sur la lande et le sous-bois des landes de Gascogne*, in *La restauration de la région landaise* (*Rapp. A. F. A. S.*, 3e partie, art. I, 1947, p. 1-16).

(3) P. REY, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 86, 1951.

(4) Publication de la Direction générale des Eaux et Forêts : *Inventaire forestier national. Département de la Gironde*, 1961.

(5) Landes humides, semi-humides, sèches.

(6) R. DAVID, *Mémoires Soc. Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, 8e série, 1, 1961.

(7) Photographies de l'Institut Géographique National.

(8) J. P. MAUGE, *Ann. E. N. E. F.*, 18, fasc. 1, 1961.

(*Faculté des Sciences, 20, cours Pasteur, Bordeaux, Gironde*).

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude des œstrogènes urinaires chez la Brebis gestante.* Note (*) de M. **Jean Fèvre**, Mme **Colette Piton** et M. **Pierre Rombauts** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons pu caractériser dans l'urine de Brebis pendant la gestation trois œstrogènes : le 17 α-OH-œstradiol, principal métabolite, l'œstrone et de faibles quantités d'œstriol. L'allure de la courbe d'excrétion urinaire est très caractéristique présentant deux maximums au cours des six dernières semaines de gestation.

Les recherches sur la sécrétion des hormones stéroïdes œstrogènes chez les Ruminants sont très peu nombreuses. L'excrétion urinaire est toujours faible et l'étude des métabolites de ces hormones dans les fèces n'a pas encore abouti à des résultats valables. Quand nous avons entrepris cette étude chez la Brebis les seuls travaux utilisant des méthodes chimiques de détermination étaient les études qualitatives de Velle [2] et de Wright [3]. Vers la fin de notre travail expérimental, nous avons eu connaissance des résultats obtenus par Skrzeczkowski [4].

Méthode. — La méthode de dosage utilisée fut celle de Brown [[5], [6]] modifiée de la façon suivante : l'hydrolyse acide qui détruit l'œstradiol 17 α, a été remplacée par l'hydrolyse enzymatique, 22 h à 37° avec 1000 U. F. de β-glycuronidase et 8 000 U. R. de sulfatase par millilitre d'urine (suc d'*Helix Pomatia*). Après extraction à l'éther éthylique et lavage à Na_2CO_3, deux lavages à NaOH 8 % ont été effectués au lieu du simple lavage de Brown. Enfin la coloration de Kober a été extraite par une solution à 2 % de *p*-nitrophénol dans le tétrachlorure d'acétylène [7]. Les lectures au spectrophotomètre ont été faites à trois longueurs d'onde pour effectuer la correction d'Allen. Les brebis étaient maintenues en cage à métabolisme pour permettre la récolte des urines de 24 h et les échantillons ont été conservés à — 15°C avant analyse.

Étude qualitative. — Les spectres des chromogènes de Kober des phénolstéroïdes libres ou méthylés, les R_f en chromatographie sur couche mince, nous ont permis d'identifier dans l'urine de brebis l'estra-1.3.5.(10)-triène 3,17 α-diol, l'estra-1.3.5.(10)-triène 3-ol 17-one et un œstriol. Après migration sur couche mince de gel de silice G dans le système — acétate d'éthyle, 50; cyclohexane, 50 — des résultats positifs ont été obtenus avec les réactions colorées caractéristiques suivantes, sur les esters méthyliques des œstrogènes de l'urine :

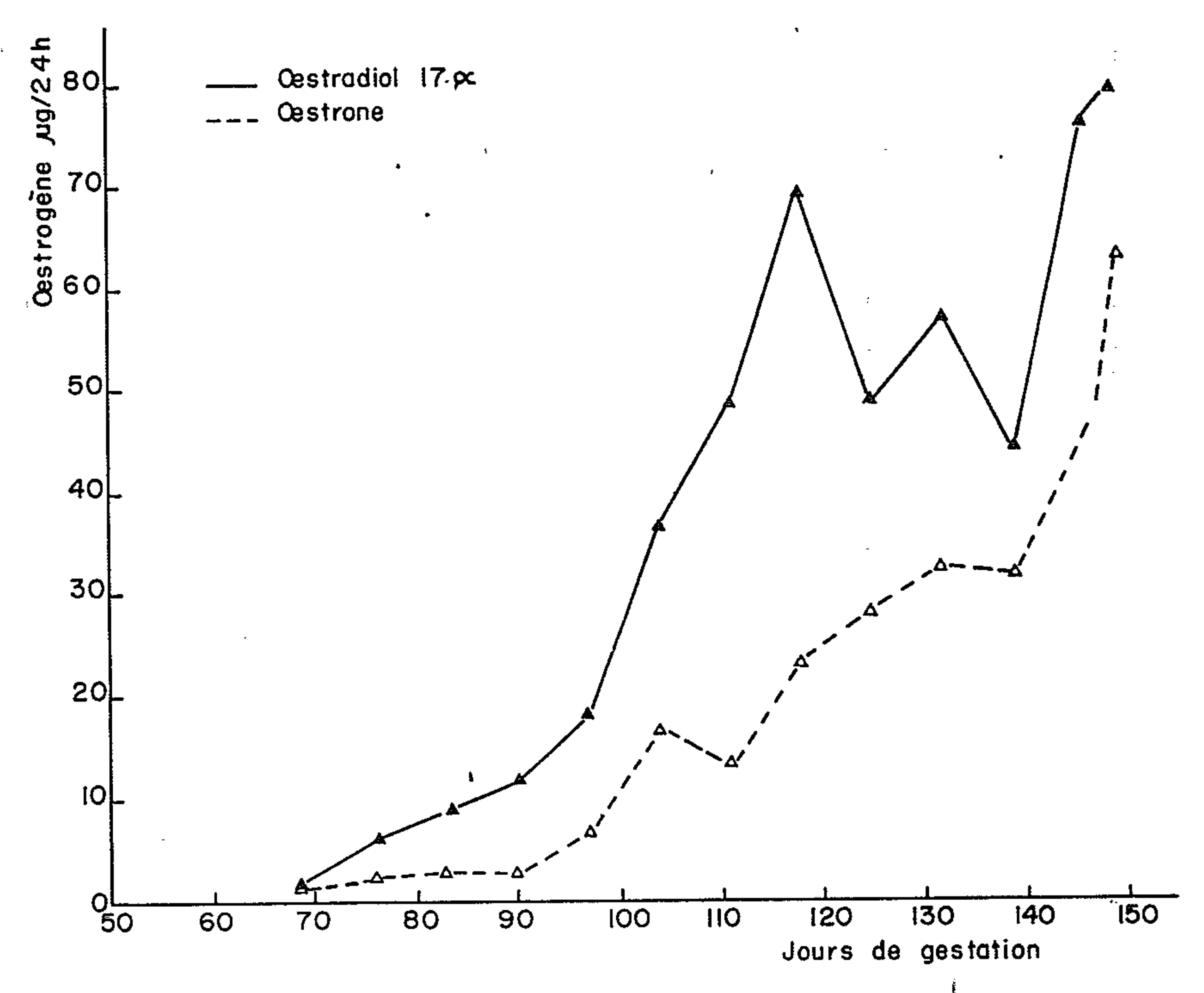
— l'œstrone a été identifiée par les réactifs II et V d'Axelrod [8] : coloration orangée;

— le 17 α-OH-œstradiol par le réactif sulfurique de Lisboa et Diczfalusy [9] : spot rose franc, et par le réactif phosphomolybdique d'Adlercreutz et Luukkainen [10] : bleu violacé. On n'a jamais détecté d'œstradiol 17 β.

De plus, les réactions colorées quantitatives en milieu liquide de Kägi et Miescher et de Lunaas ([11]) nous ont montré que la totalité de l'œstradiol dosé selon Brown correspondait à l'isomère 17 α;

— l'œstriol par le réactif V A d'Axelrod, tache violette, et par le réactif sulfurique de Lisboa : coloration violacée.

Toutefois les quantités de triol vrai dans la fraction « œstriol » après chromatographie d'absorption sur alumine étaient trop faibles pour nous permettre d'affirmer s'il s'agit de l'estra 1.3.5.([10])-triène, 3,16 α, 17 β-triol ou de son 16-épimère.



Évolution de l'excrétion urinaire d'œstrogènes pendant la gestation (moyenne de quatre brebis).

Étude quantitative. — Grâce à la purification supplémentaire consistant en l'extraction de la coloration de Kober par un solvant organique, nous avons pu améliorer la sensibilité de la méthode de Brown et l'abaisser à 1 µg d'œstrogènes excrété par 24 h. Les pourcentages moyens de récupération sur l'ensemble de l'analyse (hydrolyse incluse) ont été les suivants : 91,2 % pour l'œstradiol 17 α, 85,4 % pour l'œstrone et 67,8 % pour l'œstriol. Toutes les analyses ont été effectuées en double et parfois en triple exemplaire et les résultats corrigés pour les pertes au cours du dosage.

La chromatographie sur couche mince nous a montré que la fraction « œstriol » isolée après la chromatographie sur alumine n'était pas pure

et contenait au moins quatre composants dont une contamination par l'œstradiol 17 α. L'œstriol représente moins de 50 % de ces valeurs.

Pendant les deux premiers mois de gestation, l'excrétion urinaire d'œstrogènes chez la Brebis reste très faible, en dessous de la limite de sensibilité de la méthode de dosage. Elle ne commence à s'élever lentement qu'à partir du 70e jour de gestation puis rapidement à partir du 90e jour environ (*fig.*). Alors que l'augmentation d'excrétion d'œstrone est à peu près régulière, la courbe d'œstradiol 17 α urinaire présente un aspect très caractéristique : un premier maximum se situe entre le 115e et le 120e jour de gestation; puis les valeurs diminuent de 30 % environ et ne remontent brusquement qu'à partir du 140e jour pour atteindre les valeurs les plus élevées de la gestation pendant les quatre jours précédant la parturition.

Comme l'œstrone est vraisemblablement la véritable hormone sécrétée([4]), ces variations de l'excrétion d'œstradiol sont en partie dues à des modifications de l'interconversion œstrone ⇌ œstradiol 17 α. La somme œstrone + œstradiol reste, en effet, à peu près constante entre le 118e et le 139e jour de gestation. Cependant, si l'on considère la totalité des chromogènes de Kober (tableau I) on constate néanmoins que l'excrétion urinaire passe par un minimum très net juste avant la brusque remontée précédant la mise bas. Nous avions déjà observé cette chute et ces valeurs maximales avant la parturition chez la Truie ([12]) et ce phénomène a été retrouvé également chez la Vache ([13]).

TABLEAU I.

Excrétion urinaire d'œstrogènes
(en microgrammes par 24 h).

	Jours de gestation.							
	97.	111.	118.	125.	132.	139.	146.	148.
Œstradiol 17 α	18,1	48,5	69,4	48,6	57,2	43,9	76,3	78,6
Œstrone	6,5	13,0	23,4	28,0	32,4	31,7	45,6	63,4
Fraction « œstriol » (*)	8,35	12,7	21,0	39,7	26,2	13,6	29,1	33,7
Total	32,95	74,2	113,8	116,3	115,8	89,2	151,0	175,7

(*) Valeurs non corrigées, le pourcentage de récupération n'étant connu que pour l'œstriol.

On ne peut toutefois conclure à une modification de la synthèse des œstrogènes. L'évolution de l'excrétion urinaire peut en effet correspondre à des variations de l'utilisation de ces hormones par les organes cibles ou à une modification de l'excrétion biliaire ou de la circulation entéro-hépatique.

En conclusion, l'œstradiol excrété dans l'urine des Ovins est l'isomère 17 α-OH, comme chez les Bovins [([2]), ([13])]. Quantitativement c'est aussi le principal métabolite. Cependant, l'excrétion d'œstrone représente

environ 50 % de celle de l'œstradiol et l'on trouve de petites quantités d'œstriol.

Si les taux de stéroïdes hormonaux œstrogènes dans l'urine sont très bas chez la Brebis, comparés à ceux d'autres grands mammifères, on ne peut en déduire que la production de ces hormones est faible, l'élimination fécale étant la principale voie d'excrétion. Toutefois, un travail en cours semble montrer que la part de l'excrétion urinaire n'est pas aussi faible que le pense Whright ([3]). L'excrétion urinaire des œstrogènes en fin de gestation a une cinétique assez voisine de celle d'autres espèces [([12]), ([13])] et paraît donc utilisable comme test de la sécrétion de ces hormones.

(*) Séance du 20 septembre 1965.
([1]) Avec la collaboration technique de Mlle G. Lépine.

([2]) W. Velle, *Thèse Doctorat*, Oslo, 1958.
([3]) A. Wright, *J. Endocr.*, 24, 1962, p. 279.
([4]) L. Skrzeczkowski, *Thèse Doctorat*, Jablonna Kolo Warszawy, 1964.
([5]) J. B. Brown, *Bioch. J.*, 60, 1955, p. 185.
([6]) J. B. Brown, R. Bulbrook et F. Greenwood, *J. Endocr.*, 16, 1957, p. 49.
([7]) G. Ittrich, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chemie*, 312, 1958, p. 1.
([8]) L. Axelrod et J. Pulliam, *Arch. Bioch. Biophys.*, 89, 1960, p. 105.
([9]) B. Lisboa et E. Diczfalusy, *Acta Endocr.*, 43, 1963, p. 545.
([10]) H. Adlercreutz et T. Luukkainen, *J. Reprod. Fertil.*, 9, 1965, p. 137.
([11]) T. Lunaas, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 321.
([12]) P. Rombauts, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 2, 1962, p. 151.
([13]) P. Rommel, *Thèse Doctorat*, Leipzig, 1961.

(Institut National de la Recherche Agronomique C. N. R. Z., Laboratoire des Métabolismes, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les courants π dans les bases puriques et pyrimidiques d'intérêt biochimique* [1]. Note [*] de Mme **Claude Giessner-Prettre** et M. **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) des composés aromatiques en solution permettent entre autres une étude directe de l'auto-association de ces molécules. La variation de déplacement chimique mesurée ($\Delta\tau$) en fonction de la concentration montre que, dans certains solvants, un grand nombre de ces molécules se superposent dans des plans parallèles. Il en serait ainsi en particulier en ce qui concerne les bases puriques et pyrimidiques *en solution dans l'eau* [[2], [3]] [mais pas, par exemple, en solution dans le chloroforme, Rich et coll. [4] ayant déduit de mesures infrarouges que des dérivés de l'adénine et de l'uracile sont, dans ce dernier solvant, associés par liaison hydrogène].

$\Delta\tau$ dépend de trois facteurs : le degré d'autoassociation, l'arrangement géométrique des molécules l'une par rapport à l'autre et l'intensité du champ magnétique créé par le courant π des molécules voisines. Pour certains composés comme le pyrrole [5] et les azabenzènes [[6], [7]], la R. M. N. seule suffit à déterminer la conformation du complexe, mais il n'en est pas de même pour les molécules polycycliques comme les bases puriques. D'autre part, le calcul de la valeur du courant π, donnant naissance au champ magnétique induit, permet, dans certains cas, d'estimer la variation du degré d'autoassociation des molécules étudiées.

Les courants π ont été calculés par une méthode de perturbation des orbitales moléculaires proposée par Pople [8] et basée sur les orbitales atomiques complexes de London [9]. Ces calculs ont été effectués dans deux approximations : celle de Hückel qui a été développée par Mc Weeney [10] et utilisée par Veillard [11] pour le calcul de l'effet intra-moléculaire du courant π; et celle de Pariser-Parr-Pople (P. P. P.) développée par Hall et Hardisson [12] où la perturbation créée par le champ magnétique est calculée de façon self-consistante. Dans cette deuxième approximation, les calculs ont été effectués pour trois séries de résultats correspondant à des valeurs différentes des β^{core} et des intégrales à courtes distances.

Les résultats qui sont donnés par rapport au courant π du benzène pris comme unité, varient numériquement pour les différents paramètres mais conduisent tous aux mêmes interprétations, exception faite de la pyridine. Avec les valeurs obtenues pour les courants π et les tables de Johnson et Bovey [13], les variations expérimentales des déplacements chimiques sont reproduites avec une bonne approximation pour les composés

de référence, le pyrrole et la pyrimidine, en supposant une distance de 3,0 à 3,5 Å entre les plans des cycles et en adoptant les conformations proposées par Happe ([5]) et Murrell et Gil ([7]).

Les résultats du calcul (tableau I) indiquent des courants π relativement forts dans les cycles de la purine et également, mais à un degré moindre dans ceux de l'adénine, le courant étant plus fort dans les cycles hexagonaux de ces molécules que dans leurs cycles pentagonaux. Les très faibles valeurs trouvées pour les courants π de l'uracile et de la cytosine indiquent, lorsqu'on compare les Δτ mesurés (faibles également) [([2]), ([18])] pour ces composés avec ceux de la purine ou de l'adénine, soit une association plus forte, soit une orientation différente des bases entre elles. Les résultats de mesures de pression osmotique de Ts'o et coll. ([19]) sont en faveur de

TABLEAU I.

	Courant π calculé.					
	Approximation Hückel ([a]).	Approximation P. P. P.				
		([b]).	([c]).	([c]).	Δτ mesuré en partie par million.	Réf.
Benzène	([1])	([1])	([1])	([1])	+ 0,7 ([d])	([14])
Pyrrole	0,664	–	0,638	0,566	H (N) + 0,6 ; H (2) + 0,5 ; H (3) + 0,1 ([d])	([5])
Pyridine	0,964	0,999	1,042	0,977	H (2) + 0,5 ; H (3) + 0,7 ; H (4) + 0,7 ([d])	([7])
Pyrimidine	0,905	1,016	1,067	0,991	+ 0,4 ([d])	([7])
Cytosine	0,308	0,169	0,249	0,272	H (5) + 0,16 ; H (6) + 0,18 ([e])	([2])
Uracile	0,120	0,021	0,059	0,084	H (5) + 0,06 ; H (6) + 0,10 ([e])	([2])
Purine :						
Cycle hexogonal	0,957	0,985	1,123	1,023	H (6) + 0,38 ; H (2) + 0,35	–
» pentagonal	0,667	0,429	0,805	0,672	H (8) + 0,29 ([e])	([2])
Adénine :						
Cycle hexagonal	0,767	0,978	0,976	0,882	H (2) + 0,37	–
« pentagonal	0,636	0,427	0,792	0,666	H (8) + 0,27 ([e])	([2])
Hypoxanthine :						
Cycle hexagonal	0,364	0,152	0,260	0,283	H (2) + 0,28	–
» pentagonal	0,607	0,427	0,726	0,636	H (8) + 0,20 ([e])	([2])
Guanine :						
Cycle hexagonal	0,287	0,149	0,235	0,250	–	–
» pentagonal	0,573	0,440	0,718	0,629	H (8) + 0,14 ([e])	([2])
Xanthine :						
Cycle hexagonal	0,109	0,016	–	0,059	–	–
» pentagonal	0,534	0,404	–	0,696	H (8) + 0,15 ([e])	([2])

([a]) Paramètres de Pullman et Pullman ([15]).
([b]) Paramètres d Pullman et Rossi ([16]).
([c]) Paramètres de Pullman, Berthod et Giessner-Prettre (à paraître).
([d]) $\Delta\tau = \tau_{CCl_4} - \tau_{(corps\ pur)}$ éventuellement corrigé du déplacement du repère interne ([17]).
([e]) $\Delta\tau = \tau(1, 0\,M) - \tau(0, 1\,M)$.

la seconde hypothèse. Les bases pyrimidiques ne sont d'ailleurs pas les seules à posséder de très faibles courants π. Il en est de même pour le cycle hexagonal des bases puriques possédant des groupements carbonyles de sorte que dans ces composés et, entre autres, déjà dans la guanine, c'est le cycle pentagonal qui est parcouru par le courant π le plus fort. Pour la purine et l'adénine les valeurs calculées confirment l'hypothèse de Jardetzky ([2]) selon laquelle l'association se ferait cycle hexagonal sur cycle hexagonal. Par contre, pour l'hypoxanthine, la valeur théorique des courants π, comparée aux $\Delta\tau$ mesurés, montre que la situation contraire est la plus favorable puisque H(2) subit un $\Delta\tau$ plus fort que H(8) alors que le cycle hexagonal est parcouru par un courant plus faible que le cycle pentagonal. Cette hypothèse est à rapprocher des résultats de Pullman, Claverie et Caillet ([20]) sur l'énergie d'interaction entre ces bases : l'énergie d'association, pour une orientation se rapprochant de l' « antiparallélisme » augmente plus pour l'hypoxanthine que pour la purine (dans l'approximation de dipôles).

Enfin, il convient de remarquer que ces résultats sont, dans une certaine mesure, qualitatifs puisqu'ils ne tiennent pas compte de la perturbation de la fonction d'onde (donc de la constante d'écran du proton) sous l'effet de l'association. D'autre part, il n'a pas été tenu compte non plus de la polarisation du solvant (reaction field) qui, parfois, peut ne pas être négligeable ([21]).

(*) Séance du 20 septembre 1965.

([1]) Ce travail a bénéficié en plus de fonds nationaux de la subvention CY-3073 du Public Health Service des États-Unis (National Cancer Institute).

([2]) O. Jardetzky, *Biopolymers Symposia*, 1, 1964, p. 501.
([3]) S. I. Chan, M. P. Schweizer, P. O. P. Ts'o et G. K. Helmkamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4182.
([4]) R. M. Hamlin Jr, R. C. Lord et A. Rich, *Science*, 148, 1965, p. 1734.
([5]) J. A. Happe, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 72.
([6]) J. V. Hatton et R. E. Richards, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 153.
([7]) J. N. Murrell et V. M. S. Gil, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 402.
([8]) J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 175.
([9]) F. London, *J. Phys. Rad.*, 8, 1937, p. 397.
([10]) R. Mc Weeny, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 311.
([11]) A. Veillard, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1056.
([12]) G. G. Hall et A. Hardisson, *Proc. Roy. Soc.*, A, 268, 1962, p. 328.
([13]) C. E. Johnson et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.
([14]) J. R. Zimmerman et M. R. Foster, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 282.
([15]) B. Pullman et A. Pullman *Quantum Biochemistry*, Interscience, New York, 1963.
([16]) A. Pullman et M. Rossi, *Biophys. Biochim. Acta*, 88, 1964, p. 211.
([17]) C. Barbier, J. Delmau et G. Bene, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 764.
([18]) M. P. Schweizer, S. I. Chan et P. O. P. Ts'o, *J. Amer Chem. Soc.* (sous presse).
([19]) P. O. P. Ts'o et I. Chan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4176.
([20]) B. Pullman, P. Claverie et J. Caillet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5387.
([21]) A. D. Buckingham, T. Scaeffer et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 122.

(*Institut de Biologie Physico-chimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 19 juillet 1965.)

Note présentée le 12 juillet 1965, de M. *Ladislas Robert* et Mme *Janine Parlebas*, Rapport entre la nature de la trame fibreuse et le taux d'incorporation d'aminoacides marqués dans différents types de tissu conjonctif :

Page 843, tableau I, 3e colonne horizontale, Tendon (4), 1re colonne verticale, *au lieu de* 688 ± 3 700, *lire* 6 880 ± 3 700.